

**ESTABILIDAD ESTRUCTURAL Y COMPORTAMIENTO ELECTRÓNICO DE
LOS COMPUESTOS SrP, BaP Y RaP.**

LUIS CARLOS HERAZO CORTES.



**UNIVERSIDAD DEL NORTE
MAESTRÍA EN FÍSICA APLICADA
BARRANQUILLA**

2011

**ESTABILIDAD ESTRUCTURAL Y COMPORTAMIENTO ELECTRÓNICO DE
LOS COMPUESTOS SrP, BaP Y RaP.**

Tesis para optar al título de: Magister en Física Aplicada

LUIS CARLOS HERAZO CORTES.

Director

Dr. RAFAEL JULIÁN GONZÁLEZ H.



UNIVERSIDAD DEL NORTE

MAESTRÍA EN FÍSICA APLICADA

BARRANQUILLA

2011

NOTA DE ACEPTACIÓN

Presidente del Jurado

Jurado

Jurado

DEDICATORIA

Hoy se ha cumplido un sueño que pensaba que era inalcanzable en mi vida, culminar la Maestría en Física Aplicada, con mucha humildad dedico este nuevo logro alcanzado:

A Dios, por enseñarme a ser fuerte y a pensar que todo se puede lograr, por ser la luz que ilumina mi camino, por ser ese amigo que siempre esta atento a escucharme y sobre todo por saber perdonar mis errores.

A mis padres por darme la vida.

A mi esposa y a mis hijos por regalarme el tiempo que debería haber estado con ellos el cual se lo dedique a mis estudios.

Y a todos los familiares y amigos que colaboraron con su apoyo y consejos para que culminara este gran logro.

AGRADECIMIENTOS

Expreso mi agradecimiento a todos los profesores del Departamento de Física de la Universidad del Norte por sus enseñanzas y en especial a los doctores William Rafael López Pérez y Rafael Julián González por sus aportes durante la maestría que contribuyeron a la realización de esta tesis de grado.

De manera especial agradezco a todos mis compañeros de maestría por dejarme ser parte de su maravilloso grupo de estudio y por compartir conmigo muy buenos momentos.

Además quiero agradecer de todo corazón a mis compañeros Álvaro González , Javier Molina y Pedro Castro por brindarme su apoyo incondicional, por escucharme cuando más lo necesitaba, que Dios los bendiga.

ÍNDICE GENERAL.

1. Introducción.....	10
2. Marco teórico.....	13
2.1. Aproximación de Born-Oppenheimer.....	14
2.2. Teoría del Funcional Densidad (<i>DFT</i>).....	17
2.2.1. Aproximación de Densidad Local (<i>LDA</i>).....	19
2.2.2. Aproximación de Gradiente Generalizado.....	20
2.2.3. El teorema de Bloch.....	22
2.2.4. Ondas Planas Aumentadas (<i>APW</i>).....	23
2.2.5. Ondas Planas Aumentadas y Linealizadas (<i>LAPW</i>).....	25
2.2.6. La ecuación de Murnaghan.....	26
2.3. Código computacional <i>wien2k</i>	27
2.3.1. Programas de inicialización.....	28
2.3.2. Programas de cálculos de campo autoconsistente.....	30
2.3.3. Programas de cálculos de propiedades.....	31
3. Estructuras cristalinas consideradas y método computacional.....	33
3.1. Cloruro de Cesio.....	35
3.2. Cloruro de Sodio.....	36

3.3. Zinc Blenda.....	37
3.4. Arseniuro de Níquel.....	38
3.5. Wurtzita.....	39
3.6. Método computacional.....	40
4. Resultados.....	42
4.1. Fosfuro de Estroncio (SrP).....	42
4.1.1. Propiedades Estructurales.....	43
4.1.2. Propiedades Electrónicas.....	47
4.2. Fosfuro de Bario (BaP).....	55
4.2.1. Propiedades Estructurales.....	55
4.2.2. Propiedades Electrónicas.....	59
4.3. Fosfuro de Radio (RaP).....	63
4.3.1. Propiedades Estructurales.....	63
4.3.2. Propiedades Electrónicas.....	67
5. Conclusiones.....	71
6. Bibliografía.....	74

RESUMEN.

En esta tesis de Maestría se han investigado las propiedades estructurales y electrónicas de compuestos fosfuros del grupo II-V específicamente el fosfuro de estroncio (SrP), fosfuro de bario (BaP) y el fosfuro de radio (RaP), en las fases cloruro de sodio (NaCl), cloruro de cesio (CsCl), arseniuro de níquel (NiAs), wurtzita y zinc blenda. Los cálculos de energía total se realizaron usando el método de ondas planas aumentadas y linealizadas (*LAWP: Linealized Aumented Plane Wave*), con la Aproximación del Gradiente Generalizado (*GGA: Generalized Gradient Approximation*) y la Aproximación de Densidad Local (*LDA: Local Density Approximation*), en el marco general de la Teoría del Funcional Densidad (*DFT: Density Funtional Theory*).

El interés de estudiar estos fosfuros radica principalmente en que no existe hasta la fecha información sobre estudios teóricos ni experimentales realizados sobre ellos (SrP, BaP y RaP), sin embargo estudios realizados sobre el fosfuro de aluminio, el fosfuro de boro, el fosfuro de galio y el fosfuro de indio entre otros, han comprobado que presentan propiedades únicas, las cuales hacen posible que sean utilizados en la fabricación de dispositivos electrónicos, tales como diodos emisores de luz y dispositivos de transferencia de electrones.

Inicialmente para los compuestos estudiados se realizó la gráfica de energía vs volumen en cada una de las estructuras de cristalización. Ajustando los valores de la energía vs volumen a la ecuación de estado de Murnaghan, se encontraron las propiedades estructurales, tales como; volumen de equilibrio, el parámetro de red, energía de cohesión, módulo de volumen y la derivada del módulo de volumen. Posteriormente, se determinó a través del análisis de la gráfica energía vs volumen la fase que mostrara mayor estabilidad en el volumen para cada uno de los binarios en estudio. Se analizaron las posibles transiciones de fase en cada uno de estos compuestos (SrP, BaP y RaP) a través de los resultados obtenidos en la gráfica de la entalpía vs presión. Finalmente, después de haber optimizado los parámetros estructurales se determinó el comportamiento electrónico de los compuestos a través de las estructuras de bandas y la densidad de estados total y parcial.

1. INTRODUCCIÓN.

Hoy en día la física del estado sólido se ha convertido en una de las partes más importantes y más amplias del conocimiento científico, gracias a los éxitos alcanzados se han podido realizar grandes adelantos en la electrónica cuántica, en la física de semiconductores y en el campo de creación de materiales con propiedades físicas únicas, entre otros . Con la invención del transistor en el año 1947, comienza el hombre a explorar nuevos materiales con el fin de mejorar el funcionamiento de los diferentes dispositivos electrónicos y lograr su miniaturización [6].

En el estudio y diseño de nuevos materiales es necesario realizar un gran número de experimentos en laboratorios que muestren el comportamiento del material y además que determinen sus propiedades electrónicas. Sin embargo, hoy en día se pueden realizar estudios de materiales aplicando métodos de primeros principios los cuales toman los parámetros de entrada, tipo de átomo y posiciones atómicas, para predecir las propiedades estructurales y electrónicas del material con la ayuda de la mecánica cuántica y la mecánica estadística.

A diferencia de las teorías empíricas y semiempíricas, los métodos de primeros principios o *ab initio* carecen de parámetros ajustables a datos experimentales, y tienen carácter predictivo, es decir, sirven no solo para reproducir resultados experimentales sino para predecir los mismos. Con la ayuda del desarrollo y los avances producidos últimamente en el campo de la computación, los métodos *ab initio* se han podido aplicar al estudio de sólidos complejos.

El objetivo de la presente tesis fue estudiar las propiedades estructurales y electrónicas de nuevos compuestos; el fosfuro de estroncio (SrP), el fosfuro de bario (BaP) y el fosfuro de radio (RaP) en las estructuras cristalinas: Cloruro de Sodio (NaCl), Cloruro de Cesio (CsCl), zinc-blenda, Arseniuro de Níquel (NiAs) y wurtzita.

Para este fin, utilizamos la Teoría del Funcional Densidad (DFT: *Density Functional Theory*) . En la solución de las ecuaciones auto-consistentes de Kohn-Sham, se trabajaron diferentes parametrizaciones numéricas del potencial de intercambio y correlación, propuestas por Perdew-Burke-Ernzerhof () Wu-Cohen (WC) [11] enmarcadas en la Aproximación del Gradiente Generalizado . Además se aplicó otro esquema del potencial de intercambio y correlación basado en la Aproximación de Densidad Local (*LDA*) [12,13]. Para expandir las funciones de una partícula de Kohn-Sham escogimos una base

especialmente adaptada al sistema estructurada en el método de ondas planas aumentadas y linealizadas con potencial completo (*FP-LAPW*) [12]. La solución numérica de las ecuaciones autoconsistentes de Kohn-Sham y los correspondientes cálculos de energía total y de estructura electrónica, los realizamos con el código computacional *wien2k* que tiene implementadas las parametrizaciones de intercambio-correlación y la base seleccionadas para este estudio.

De la poca la literatura científica relacionada con los fosfuros de metales de transición, se puede mencionar el trabajo realizado por Rashid Ahmed *et al* del cual se infiere que: las propiedades físicas de los materiales cristalinos juegan un papel muy importante en el desarrollo de nuevas tecnologías, tales materiales incluyen los compuestos binarios como el fosfuro de boro (BP), fosfuro de aluminio (AlP), fosfuro de galio (GaP) y el fosfuro de indio (InP). En condiciones normales estos compuestos cristalizan en zinc blenda y se han utilizado en la fabricación de dispositivos electrónicos.

En particular, el fosfuro de boro (BP) se ha clasificado como un material refractario y tiene una utilización semejante en la electrónica al carbono de silicio. El fosfuro de galio (GaP) es utilizado en la fabricación de diodos emisores de luz y el fosfuro de indio (InP) tiene una particular importancia en el diseño de dispositivos de transferencia de electrones.

Para estudiar las propiedades estructurales y electrónicas Rashid Ahmed *et al*, utilizaron la base de ondas planas linealizadas en el marco de la teoría del funcional densidad (*DFT*), con el cual obtuvieron resultados teóricos muy cercanos a los experimentales; para el fosfuro de boro encontraron un parámetro de red de 4.498Å y un modulo de volumen de 176 GPa utilizando la aproximación LDA y de 4.555Å y 162 GPa utilizando la aproximación GGA, siendo los datos experimentales 4.538Å y 173 GPa respectivamente. En el fosfuro de aluminio encontraron un parámetro de red de 5.436Å y un modulo de volumen de 89 GPa utilizando la aproximación LDA y de 5.511Å y 82 GPa utilizando la aproximación GGA, siendo los datos experimentales 5.451Å y 86 GPa. Para el fosfuro de galio encontraron un parámetro de red de 5.398Å y un modulo de volumen de 91 GPa utilizando la aproximación LDA y de 5.512Å y 76 GPa utilizando la aproximación GGA, siendo los datos experimentales 5.450Å y 91GPa. Por último para el fosfuro de indio encontraron un parámetro de red de 5.838Å y un modulo de volumen de 71 GPa utilizando la aproximación LDA y de 5.968Å y 62 GPa utilizando la aproximación

GGA, siendo los datos experimentales 5.869 Å y 72 GPa respectivamente. Además con el estudio de estructuras de bandas obtuvieron resultados del band gap (E_g) muy aproximados a los experimentales; para el fosfuro de boro encontraron un band gap 1.18eV (LDA), 1.24eV (GGA) y 1.86eV (GGA-EV) siendo el dato experimental 2.10eV (Indirecto Γ - Δ_{\min}). En el fosfuro de aluminio encontraron un band gap 1.44eV (LDA), 1.57eV (GGA) y 2.50eV (GGA-EV) siendo el dato experimental 2.50eV (Indirecto Γ - X_{\min}), así mismo para el fosfuro de galio encontraron un band gap 1.44eV (LDA), 1.59eV (GGA) y 2.32eV (GGA-EV) siendo el dato experimental 2.35eV (Indirecto Γ - Δ_{\min}), por último para el fosfuro de indio encontraron un band gap 0.62eV (LDA), 0.85eV (GGA) y 1.50eV (GGA-EV), siendo el dato experimental 1.424eV (Directo Γ - Γ).

Otro resultado interesante es el realizado por O. Arbouche *et al* [2], en el cual realizan cálculos de primeros principios utilizando una base de ondas aumentadas mas orbitales locales en el contexto de la DFT, con el fin de estudiar las transformaciones de fases a alta presión de los fosfuros en las estructuras zinc blenda, sc16, d- β -tin, Immm, Imm2, cmcm, NaCl, NiAs y CsCl. La DFT está permitiendo encontrar excelentes resultados para estudiar la estabilidad local de las fases estructurales. Tales estudios podrían arrojar luz sobre los mecanismos de transición de fase y sobre la formación de micro estructuras basadas en fosfuros.

Los principales resultados del trabajo de O. Arbouche et al, indican que el fosfuro de Boro (BP) sufre una transición de fase estructural de zinc blenda a NiAs a una presión de 133.26 GPa. Además, se observaron una transición de zinc blenda a NaCl a una presión de 211.99 GPa. El fosfuro de Galio (GaP) pasa de zinc blenda a NaCl a una presión de 22,19 GPa y a la fase Imm2 a una presión de 33,76 GPa. Los compuestos fosfuro de Aluminio (AlP) y fosfuro de Indio (InP) muestran una transición similar de la fase zinc blenda a la estructura NaCl a las presiones de 11,87 GPa y 71,79 GPa, respectivamente.

Por otra parte B. Winkler *et al* [4], en su trabajo calcularon los parámetros a y c mediante la teoría funcional densidad (DFT) del fosfuro de Molibdeno (MoP) el cual arrojó los siguientes resultados; a (Å) = 3.218 y c (Å) = 3.1757 en comparación con los datos experimentales a (Å) = 3.223 y c (Å) = 3.191, además se manifiesta que algunos fosfuros del Molibdeno poseen propiedades catalíticas y de superconductividad.

Finalmente citamos el trabajo realizado por S.Cui *et al* [5], en el que calculan las propiedades estructurales del fosfuro de Boro (BP) en las estructuras zinc blenda y cloruro de sodio aplicando el método de pseudopotenciales enmarcado en la teoría funcional densidad (*DFT*), en el estudio se obtuvieron los siguientes resultados; para la estructura zinc blenda a (Å) = 3.218, B (GPa) = 169 en comparación con los datos experimentales a (Å) = 4.538 y B (GPa) = 173. Para la estructura cloruro de sodio a (Å) = 4.28, B (GPa) = 157 en comparación con los datos teóricos a (Å) = 4.32 y B (GPa) = 155. Se encontró que en el fosfuro de boro se presenta una transición de fase de zinc blenda a cloruro de sodio a 146 GPa.

Con este trabajo se busca aportar nuevos conocimientos a cerca de los fosfuros (SrP, BaP y RaP) determinando sus propiedades estructurales y electrónicas, además se espera que los resultados obtenidos con estos binarios sean utilizados como base teórica en futuras investigaciones relacionadas en este campo.

2. MARCO TEÓRICO.

En las últimas décadas ha tomado gran aceptación los métodos de simulación, los cuales son el complemento ideal de la física experimental. Estos métodos de simulación hacen posible realizar estudios de las propiedades de los materiales a un costo inferior al que se pagaría por realizarlos en el laboratorio.

Dentro de los modelos teóricos conocidos se encuentran los *ab initio* [14], utilizados en la presente tesis. Estos determinan en forma precisa las propiedades estructurales y electrónicas de sistemas muy pequeños utilizando como datos iniciales el tipo de átomo y el número de electrones del compuesto. Sin embargo, para la materia en cualquiera de sus fases se hace muy compleja la descripción de sus propiedades microscópicas ya sean físicas o químicas, debido a que existen un gran número de partículas interactuantes entre sí, estos sistemas pueden describirse como núcleos y electrones interactuando coulombianamente. Por tal motivo, el hamiltoniano que describe al sólido está conformado por la energía cinética de todas las partículas y por las energías de interacción, para determinar el estado base de estos sistemas conformados por muchos átomos es necesario realizar algunas aproximaciones para poder simplificar el problema.

2.1 Aproximación de Born-Oppenheimer.

Los electrones y los iones en un sólido están sometidos a fuerzas de la misma magnitud, pero al ser la masa de los iones mucho mayor que la de los electrones, las escalas de tiempos característicos de ambos movimientos son muy diferentes, y podemos considerar que los electrones responden inmediatamente al movimiento de los iones [15], mientras que éstos van evolucionando conforme a un potencial de interacción con los electrones, que se obtiene resolviendo la correspondiente ecuación electrónica para diferentes configuraciones iónicas fijas. Esta aproximación nos permite desacoplar los grados de libertad electrónicos de los vibracionales en un sólido [16].

El operador hamiltoniano del sólido, es decir, el hamiltoniano del sistema completo de iones y electrones puede escribirse como:

$$\frac{1}{2} \sum_l M \dot{\mathbf{R}}_l^2 + \frac{1}{2} \sum_i m \dot{\mathbf{r}}_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{l \neq l'} \frac{Z_l Z_{l'}}{|\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_{l'}|} + \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{i,l} \frac{Z_l e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_l|}$$

Donde \mathbf{R}_l representa la posición del ión l -ésimo, \mathbf{r}_i representa la posición del i -ésimo electrón, m la masa de los electrones y M es la masa de los iones.

En cada corchete como primer término aparecen las energías cinéticas de los iones y los electrones respectivamente, luego el segundo término del segundo corchete representa la interacción electrón-electrón, $\sum_{l \neq l'} \frac{Z_l Z_{l'}}{|\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_{l'}|}$ representa el potencial de interacción entre iones, y por último $-\sum_{i,l} \frac{Z_l e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_l|}$ el cual representa la interacción entre electrones e iones.

El hamiltoniano anterior lo podemos representar con una parte netamente iónica y otra electrónica, de la siguiente manera:

Además la función de onda de este hamiltoniano se puede separar en una parte electrónica y una parte iónica así:

Donde ψ_e satisface la ecuación de Schrödinger para los electrones en una red estática con el ión l -ésimo fijo en \mathbf{R}_l , de esta manera:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_e + \sum_l \left(-\frac{Z_l e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_l|} \right) \psi_e = E_e \psi_e$$

El valor de la energía E_e de los electrones dependerá de las posiciones de los iones \mathbf{R}_l .

Si el operador hamiltoniano se aplica a la función de onda total obtendremos, la siguiente expresión:

$$H \Psi = E \Psi$$

De donde obtenemos:

$$\frac{1}{2} \frac{d^2 \psi}{dx^2} + \left(\frac{1}{2} \frac{d^2 \psi}{dx^2} + V(x) \psi \right) = E \psi$$

El último término de la expresión lo podremos llamar \hat{V} , por tal motivo:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$$

Si el término anterior \hat{T} que corresponde a los términos no adiabáticos se desprecian (la demostración aparece al final de este apartado), se puede entonces resolver el problema de los valores propios E_n , solo haciendo que ψ_n satisfaga la ecuación de Schrödinger, la cual tiene la siguiente forma:

$$\hat{H} \psi_n = E_n \psi_n$$

Esta es la ecuación que corresponde a la función de onda de los iones. Es igual si se tratase de resolver una gran red de átomos neutros, sólo tiene la diferencia que se ha colocado la interacción entre los iones $V(x)$, la cual es la energía total de los electrones en función de la posición de los iones. La expresión anterior se puede calcular normalmente si suponemos que todos los electrones del sistema se encuentran en su estado fundamental.

La aproximación de Born-Oppenheimer es de suma importancia porque permite separar el movimiento iónico del electrónico, pero esta aproximación no puede aplicarse a sistemas a muy altas temperaturas, porque no podríamos considerar a los iones permanentemente en posiciones fijas, y todas las consideraciones realizadas a la función de onda ψ_n no tendrían ningún sentido.

Probaremos que los términos no adiabáticos de la ecuación $\hat{H} \psi_n = E_n \psi_n$ los podemos ignorar, ya que no contribuyen prácticamente en nada al valor esperado de la energía en el estado n . El primero de estos términos desaparece ya que produce integrales de tipo:

$$\int \psi_n^* \hat{T} \psi_n dx$$

Donde N es el número total de electrones. El otro término es pequeño, en el peor de los casos, los electrones estarían unidos muy fuertemente a sus iones, lo que representa una contribución de la forma:

$$-\frac{1}{2} \frac{Z^2}{N} \approx -\frac{1}{2} \frac{Z^2}{N}$$

La relación $\frac{1}{2} \frac{Z^2}{N}$ veces la energía cinética de los electrones, es pequeña, la cual se puede despreciar, porque en comparación con las energías térmicas ordinarias, esta relación está en el orden de

2.2 Teoría del funcional densidad (*DFT*).

La teoría del funcional densidad (*DFT*) [7, 8, 9] es un método *ab initio* que se utiliza para determinar el estado base de un sistema de muchos átomos. Describe en forma exacta el problema de un gas de electrones fuertemente interactuantes, en el problema de una sola partícula moviéndose en un potencial efectivo no local, este potencial se desconoce pero se puede trabajar con algunas aproximaciones.

Los principios del *DFT* fueron establecidos por Hohenberg-Kohn en 1964 [7] y por Kohn-Sham en 1965[8]. Hohenberg-Kohn probaron que la energía total de un sistema, de un gas de electrones es un funcional único de la densidad electrónica. El valor mínimo del funcional de energía total es la energía del estado base del sistema y la densidad que lleva a este valor es la densidad de estado base. Kohn-Sham probaron que un problema de muchos electrones se puede representar mediante un conjunto de ecuaciones autoconsistentes de un electrón.

Hohenberg-Kohn resumen su trabajo en dos teoremas; el primero que supone el nacimiento de la teoría funcional de la densidad se enuncia:

Cualquier observable de un estado estacionario fundamental no degenerado puede ser calculado, en principio de forma exacta, a partir de la densidad electrónica de ese estado

fundamental, esto es, cualquier observable puede escribirse como un funcional de la densidad electrónica del estado fundamental. [7]

El segundo teorema de Hohenberg-Kohn, proporciona el principio variacional para el funcional de energía $E[\rho]$, se puede enunciar de la siguiente manera:

La densidad electrónica de un estado fundamental no degenerado, puede ser calculada en principio de forma exacta, determinando aquella densidad que minimiza la energía del estado fundamental. [8]

Se tiene el funcional de energía $E_{KS}[\rho]$ denominado funcional de Kohn-Sham, al cual no se le conoce exactamente su forma funcional, sin embargo los dos teoremas de Hohenberg-Kohn nos garantiza su existencia:

En la cual ρ es la densidad electrónica que minimiza al funcional de energía $E_{KS}[\rho]$, T_s denota la energía cinética de los electrones, J denota la energía de Hartree y se refiere a la repulsión coulombiana entre los electrones, E_{xc} denota la energía de intercambio y correlación, V_{ion} denota la energía de interacción ión-electrón, $V_{ion-ion}$ denota la energía de interacción entre los iones.

Si se simplifica el funcional de energía de Kohn-Sham $E_{KS}[\rho]$, a través de un conjunto de funciones de onda ψ_i respecto a la densidad electrónica ρ , las cuales serán las soluciones autoconsistentes a las ecuaciones de Kohn-Sham:

—

La densidad electrónica del estado fundamental esta dada por:

El potencial de Hartree V_H y el de intercambio y correlación V_{xc} son dependientes de la densidad electrónica ρ , y esta depende de la función de onda ψ_i , por tal motivo los

potenciales dependerán de las funciones de onda que se desean encontrar, lo anterior es un problema de autoconsistencia que se resuelve con un ciclo de autoconsistencia.

Realmente lo que hacen las ecuaciones de Kohn-Sham es transformar el problema de muchos electrones interactuantes, en un problema de electrones no interactuantes moviéndose en un potencial efectivo debido a la presencia de los otros electrones.

Hasta ahora todos los términos del funcional de Kohn-Sham son conocidos, solo el de intercambio y correlación se desconoce, por tal motivo hay que utilizar potenciales aproximados para hacer una representación de este término desconocido en función de la densidad electrónica.

2.2.1 Aproximación de densidad local (LDA).

La aproximación de la densidad local (*LDA*) ha sido durante mucho tiempo la aproximación más ampliamente utilizada para la energía de intercambio y correlación. Fue propuesta por Kohn y simulada en 1965, pero sus principios ya estaban presentes en la teoría de Thomas-Fermi-Dirac [12].

Esta aproximación manifiesta que la distribución espacial de la densidad de carga electrónica varía muy suavemente, de manera que se puede considerar localmente como la de un gas homogéneo de electrones la cual se conoce con mucha precisión [17]. La aproximación local consiste en suponer que la energía de intercambio y correlación por electrón en un punto r , depende solo de la densidad electrónica en ese punto, tal como se muestra en la figura 2.1:

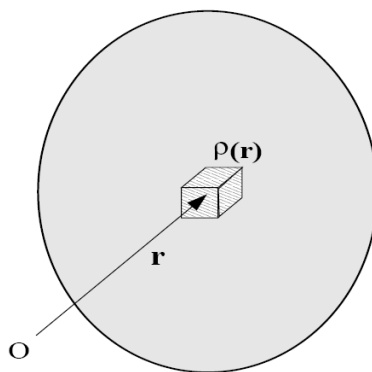


Figura 2.1: Tomada del libro *Electronic Structure Calculations for Solids and Molecules: Theory and Computational Methods* de Jorge Kohanoff [12]. Ilustración de la aproximación de densidad local (LDA). Términos locales de la energía se obtienen mediante la integración de la densidad de energía calculada en los valores asumidos por la $\rho(r)$.

Esta idea se expresa en términos matemáticos para el funcional de intercambio y correlación de la siguiente manera:

El término E_{xc} es la energía de intercambio y correlación por cada electrón en un gas homogéneo con densidad uniforme ρ_0 .

2.2.2 Aproximación de Gradiente Generalizado (GGA).

Cuando la densidad electrónica no es uniforme, se pueden mejorar los resultados de la aproximación LDA, considerando la contribución del funcional de intercambio y correlación no dependiente solamente de la densidad local, sino que además dependerá del gradiente de la densidad, a esta aproximación se le llama Aproximación de Gradiente Generalizado (GGA), y la expresión para el funcional de intercambio y correlación se expresa de la siguiente manera:

Para facilitar los cálculos existen para el funcional de intercambio y correlación algunas parametrizaciones, para la presente tesis se trabajaron con *PBE* (*Perdew, Burke y Ernzerhof*) y *WC* (*Wu-Cohen*), a continuación se presenta la fundamentación para cada una de estas aproximaciones:

Perdew et al [10] detectaron algunas inconsistencias en la aproximación LDA tales como; muchos detalles en la derivación, la función analítica de corte f ajustada a los resultados numéricos es muy complicada y depende de muchos parámetros y éstos no se definen en forma correcta conduciendo de esta manera a obtener potenciales de intercambio y correlación errados para los gradientes de densidades. Estas fallas se solucionaron con una simple derivación de un nuevo funcional GGA en el cual todos los parámetros son constante fundamentales.

La energía de correlación propuesta por Perdew et al, es de la forma:

Donde r_s es el radio local Seitz.

α es la polarización relativa del spin.

∇n es un gradiente de densidad.

β es un factor de ajuste de spin.

k_F es el número de onda de Thomas-Fermi.

La aproximación GGA propuesta de esta manera mantiene las funciones corregidas para LDA y las combina con las funciones energéticamente más significativas de gradientes no locales.

Por su parte Wu *et al* [11] basaron la forma de su potencial en la energía de intercambio, por ser esta más significativa que la energía de correlación. Esta energía la definieron de la siguiente manera:

Donde la densidad de energía de intercambio de un gas uniforme de electrones esta dada por:

E_x . La función que propone PBE para F_x , es de la forma:

Con $k=0,804$ este valor asegura que se cumpla la condición Lieb-Oxford, y $x=us^2$ con $u=0,21951$.

Wu et al proponen para x un valor de prueba expresado de la siguiente manera:

A través de cálculos para dieciocho materiales Wu-Cohen verificaron su potencial, es muy simple, no tiene parámetros empíricos y es ideal para cálculos de primeros principios, además para átomos, moléculas y sólidos es más exacto que PBE.

Ya con una expresión que aproxima el valor del funcional de la energía de intercambio y correlación, el problema ahora es resolver las ecuaciones de Kohn-Sham, el proceso es fijar una densidad de carga y resolver una ecuación de valores propios en cada punto de la zona irreducible, es equivalente a resolver de manera autoconsistentes las ecuaciones de Kohn-Sham. Para solucionar este problema se han desarrollado métodos los cuales proponen una base adecuada en la cual se pueden expresar las funciones de una partícula de Kohn-Sham.

2.2.3 El teorema de Bloch.

Realmente el problema en un sólido es en principio un problema de muchos cuerpos, en el que el hamiltoniano total del sólido contiene no solamente potenciales de interacción monoelectrónicos, los cuales describen las interacciones de cada electrón con los núcleos atómicos, sino que además contiene parejas de potenciales que describen las interacciones electrón-electrón.

Se puede representar estas interacciones por medio de un potencial efectivo monoelectrónico. Si el cristal es perfectamente periódico, debe satisfacer la condición , para todos los vectores de la red.

Aquellos electrones independientes, los cuales obedecen una ecuación de Schrödinger para un solo electrón con potencial periódico, de la forma:

—

Son llamados electrones de Bloch, a diferencia de los electrones libres, a los que se reducen cuando el potencial periódico tiende a cero.

El teorema de Bloch [18], establece que las funciones propias de la ecuación de onda para el potencial periódico son el resultado del producto de una onda plana por una función que tiene la misma periodicidad de la red cristalina, de la forma:

Para la cual se tiene que para todo de la red, el subíndice indica que la función depende de vector de onda k . Una función de este tipo es llamada función de onda Bloch, formada por ondas que pueden agruparse en paquetes, de esta manera los electrones libres que se propagan por el campo de potencial que crean los núcleos se pueden ver representados de esta manera.

2.2.4 Ondas Planas Aumentadas (APW).

Determinar una función de onda para todos los electrones que describa de manera adecuada las propiedades del sistema, se puede pensar que un conjunto de ondas puede expandir las funciones de onda electrónica como lo establece el teorema de Bloch, pero en la región del *core* las funciones de onda presentan oscilaciones rápidas las cuales son difíciles de expandir.

El método de ondas planas aumentadas APW (*Augmented Plane Wave*) fue propuesto por Slater [19], y es utilizado para resolver las ecuaciones de Kohn-Sham creando una base especialmente adaptada al problema. Este método divide la celda unidad en dos regiones como lo muestra la figura 2.2; I región de esferas atómicas no superpuestas y otra II región intersticial entre esferas, cada una de las regiones utiliza una base diferente.

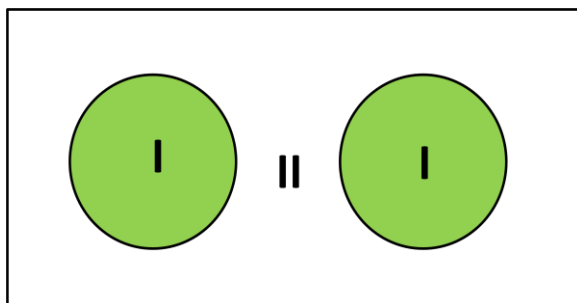


Figura 2.2: División de la celda unidad en dos regiones, utilizadas por el método *APW*.

El conjunto de base aumentado esta formado por ondas planas que coinciden con funciones de tipo atómicas en los límites de la esfera [12,20]:

En las ecuaciones anteriores k es el vector de onda en la primera zona de Brillouin, K_n es un vector de la red recíproca, V representa el volumen de la celda unitaria, C_n representan el coeficiente de expansión el cual se determina igualando cada onda plana en valor con la función base atómica en la frontera de la esfera, l y m corresponden al momento angular y al número cuántico magnético. $R_l(r)$ y $Y_l^m(\theta, \phi)$ son la parte radial y los armónicos esféricos de las funciones de onda atómica con r como la distancia entre un electrón de core y la posición nuclear R dentro de la esfera atómica. Además u_k representa una solución de:

Donde V es la componente del potencial dentro de la esfera, u_k es la solución de la ecuación de Schrödinger para k .

El método de Ondas Plana Aumentadas (*APW*) no es tan eficiente, presenta algunos inconvenientes como por ejemplo; con una sola diagonalización no se pueden obtener las bandas de energía, pues se necesitaría un valor exacto de la banda, en este caso sería E_k . Otro inconveniente es que al utilizar k distinto en cada banda se obtendrán en cada una de las esferas orbitales diferentes y por tal motivo no se puede utilizar el método para un potencial de cristal general.

2.2.5 Ondas Planas Aumentadas y linealizadas (LAPW).

El problema de valores propios se puede resolver realizando una linealización de las funciones bases del método APW, las ondas planas forman un conjunto completo, de tal manera que cuando se incrementa el número de elementos de la base se mejora la exactitud y variando el punto de corte se controla la convergencia, este método fue propuesto por Andersen [21], el método consiste en hacer continuas las funciones base y sus derivadas emparejándolas a una función radial para un ϵ fijo más su derivada con respecto a ϵ . De esta manera el conjunto de base propuesto por este método está dado por [12]:

Para la región I que está dentro de las esferas atómicas, de radio R_t , se usa una combinación lineal de funciones radiales por unos armónicos esféricos Y_{lm} . Donde $u_l(r)$ es (en el origen) una solución regular de la ecuación de Schrödinger para una energía ϵ y la parte esférica del potencial dentro de la esfera t ; $u'_l(r)$ es la derivada de $u_l(r)$ para el mismo valor de energía ϵ . Una combinación lineal de estas dos funciones constituye la linealización de la función radial; los coeficientes a_l y b_l son funciones de ϵ determinados mediante la exigencia de que esta función base sea igual a cada onda plana correspondiente en la zona intersticial; a_l y b_l se obtienen utilizando integración numérica de la ecuación radial de Schrödinger en una grilla radial dentro de la esfera.

Para la región intersticial II se usa una expansión de ondas planas, donde \mathbf{k} son los vectores de la red recíproca y k es el vector de onda de la primera zona de Brillouin. Cada onda plana es aumentada por una función de tipo atómica en cada esfera atómica. Las soluciones a las ecuaciones de Kohn-Sham son expandidas en este conjunto base combinado de LAPW de acuerdo con el método variacional lineal:

Los coeficientes c_{lm} son determinados mediante el principio variacional de Rayleigh-Ritz. La convergencia de este conjunto base es controlada mediante el parámetro de corte $R_{mt} K_{max}$, comprendido entre 6 y 9, donde R_{mt} es el radio de la esfera atómica más pequeña y K_{max} es la magnitud del vector K más largo usado en \mathbf{K} .

Las funciones de ondas de los electrones de valencia están localizadas en la región II, se pueden diferenciar fácilmente de los electrones de core cercanos al núcleo localizados en la región I, estos son tratados solamente en el interior de las esferas *muffin-tin* resolviendo de esta manera la ecuación de Schrödinger del potencial solo en la parte esférica [20].

2.2.6 La ecuación de Murnaghan.

Para realizar cálculos de propiedades estructurales de los compuestos se necesita mucha precisión, en especial cuando se calcula la energía total del sistema en función del volumen, que generalmente se ajustan a ecuaciones de estado derivadas de consideraciones termodinámicas, por su sencillez, exactitud y aplicabilidad en este trabajo se hace uso de la ecuación de estado de Murnaghan [22]. El uso de esta ecuación abarca tanto el ajuste de datos provenientes de experimentos de alta presión como el tratamiento de los resultados teóricos obtenidos mediante cálculos *ab initio* de la energía total (por ejemplo, a efectos de obtener la entalpía $H(p)$ a partir de la curva $E(V)$ para una determinada fase). La ecuación de Murnaghan puede obtenerse a partir de la variación lineal del modulo de volumen B (el inverso del modulo de compresibilidad isotérmica, K) con la presión, P :

—

es el modulo de volumen a presión

—

es la derivada del modulo de volumen respecto a la presión

Si tomamos B_0 en condiciones normales. Integrando sucesivamente la ecuación (2.26) se obtiene:

$$E = E_0 + \frac{1}{2} \left(\frac{dE}{dV} \right)_{V_0} (V - V_0) + \frac{1}{6} \left(\frac{d^2 E}{dV^2} \right)_{V_0} (V - V_0)^2 + \dots$$

La ecuación (2.27) es la ecuación de estado de Murnaghan de primer orden, V_0 es el volumen de equilibrio o volumen a presión cero, E_0 es la energía correspondiente a este volumen, la del mínimo de la curva $E(V)$.

Una de las ventajas que presenta esta ecuación es que es fácilmente invertible, se puede reescribir de la siguiente manera:

$$V = V_0 + \left(\frac{dE}{dV} \right)^{-1} (E - E_0) + \dots$$

La ecuación (2.27) generalmente es utilizada como función de ajuste de datos experimentales o teóricos, también es habitual representar los valores obtenidos en un experimento de alta presión para la presión, P , y el volumen, V , de una fase utilizando la expresión (2.28). Los resultados del cálculo teórico de la energía total de una fase, E , a distintos volúmenes, V , se representan ordinariamente mediante la función analítica (2.28).

En esta tesis se ha utilizado la ecuación de estado de Murnaghan con el objeto de evaluar V_0 , E_0 y B_0 , magnitudes todas ellas a $P = 0$.

2.3 Código computacional Wien2k.

Para realizar el presente trabajo se utilizó el paquete numérico *wien2k* [23], el cual fue desarrollado en la Universidad Tecnológica de Viena desde el año de 1990, está escrito en un lenguaje *FORTRAN 90* y se requiere un sistema operativo *LINUX* para poder ejecutarlo.

El código computacional *wien2k*, está basado en las teorías de estado sólido para realizar el análisis de propiedades físicas y químicas de los materiales. Aplica la Teoría del Funcional Densidad (*DFT*), con las aproximaciones *LDA* y *GGA*, con parametrizaciones para el funcional de intercambio y correlación *PBE*, *LDA* y *WC* y toma como base para expandir las ecuaciones

de Kohn-Sham el método de Ondas Planas Aumentadas y Linealizadas, todos estos apartes están descritos en la sección 2.3. Con este paquete numérico se obtuvieron las propiedades estructurales y electrónicas de los binarios en estudio.

Los programas utilizados en este paquete fueron; de inicialización, del cálculo del campo autoconsistente y cálculo de propiedades.

2.3.1 Programas de inicialización.

Este proceso es realizado por programas auxiliares, éstos generan los datos de entrada para los programas principales, en esta parte el *código computacional wien2k* prepara cálculos para las propiedades de los compuestos en estudio.

- **Struct Gen.**

Para comenzar los cálculos es necesario introducir los datos del sólido tales como el número de átomos, tipo de red o grupo espacial, parámetros de red, tipo de átomo y su posición. Se debe especificar los radios *muffin tin* (*RMT*), para cada átomo. Luego de introducir estos datos se genera un archivo, *name.struct*. (*name*; nombre del compuesto en estudio).

- **x nn.**

En esta parte el programa calcula la distancia de los primeros vecinos para todos los átomos de la celda unidad tomando los datos introducidos en el archivo *name.struct*, se verifica que las esferas *muffin tin* no se traslapen, si se traslapan el programa generará un mensaje de error.

- **x sgroup.**

Aquí se determina el grupo espacial y el grupo puntual de los sitios no equivalentes para la estructura, para diferenciar cada átomo utiliza la carga nuclear *Z* generada por el archivo *name.struct*.

- **x symmetry.**

A partir del archivo *name.struct* si las operaciones de simetría es cero genera operaciones de simetría del grupo espacial determina el grupo puntual de los sitios atómicos independientes, si es mayor que cero, realiza una comparación entre las operaciones de simetrías calculadas y las determinadas anteriormente.

- **x lstart.**

Aquí en este programa se generan las densidades atómicas necesarias para formar una densidad inicial para efectuar los cálculos del ciclo autoconsistente (*SCF* ver figura 2.3). Se determina la forma como se deben tratar los orbitales para calcular las estructuras de bandas de energías. Se debe elegir un potencial de aproximación al iniciar, los potenciales que carga este código computacional son: *LDA*, *PBE* y *WC*.

- **x kgen.**

Este programa genera una malla o arreglo de vectores *k* en la primera zona de Brillouin, se deben introducir un número de puntos para que el programa los ejecute.

- **x dstart.**

Este programa calcula una densidad de carga inicial para el ciclo autoconsistente superponiendo las densidades atómicas generadas por el programa *lstart*. Aquí el programa nos permite elegir si se desea realizar cálculos con spin polarizado o no.

2.3.2 Programas de cálculos de campo autoconsistente.

Cuando se finalizan los cálculos de inicialización, empieza el ciclo autoconsistente, el código computacional contiene un formato donde se eligen las opciones que se deben considerar para los cálculos. Este programa genera otros programas auxiliares para facilitar su utilización.

- ***LAPW0***

Este programa genera el potencial debido a la densidad encontrada en *dstart*, calcula el potencial total utilizando la densidad electrónica total.

- ***LAPW1***

Este programa calcula las bandas de valencia (valores propios y vectores propios), prepara el Hamiltoniano y la matriz de traslape, calcula sus vectores propios por medio del método de diagonalización.

- ***LAPW2***

Este programa calcula las densidades de valencia dados de antemano los vectores propios, calcula la energía de Fermi y la expansión de densidad de carga electrónica para cada estado ocupado y vector *k*.

- ***LCORE.***

Este programa genera los estados del core y sus densidades para la parte esférica del potencial generado, calcula además los valores propios del core y su contribución a las fuerzas atómicas.

- ***MIXER.***

Este programa toma la densidad electrónica del core, semicore y de los estados de valencia y genera una densidad total, además verifica la condición de normalización para éstas densidades. Se calculan la energía total y las fuerzas atómicas del compuesto.

2.3.3 Programas de cálculo de propiedades.

Las propiedades principales que el *código computacional wien2k* calcula son la densidad de estados, cargas parciales especiales, estructuras de bandas de energía, densidad electrónica, optimización del volumen, minimización de la geometría de la estructura, propiedades ópticas.

- **Densidad de estados (*TETRA*).**

Este programa calcula la densidad de estados (*DOS*), parcial o total del compuesto, utiliza datos de la carga obtenida en *LAPW2*, y luego genera la densidad de estado en estados por unidad de energía. Calcula la densidad de estado en función de la energía para cada orbital ocupado y desocupado.

- **Estructura de bandas de energía (*SPAGHETTI*).**

En este programa se generan las graficas de la estructura de bandas de la energía a partir de los valores propios calculados en el ciclo autoconsistente, se ejecuta el programa *LAWPI* con los potenciales obtenidos en ciclo autoconsistente con un arreglo de vectores *k* generados en la inicialización (*name.klist*).

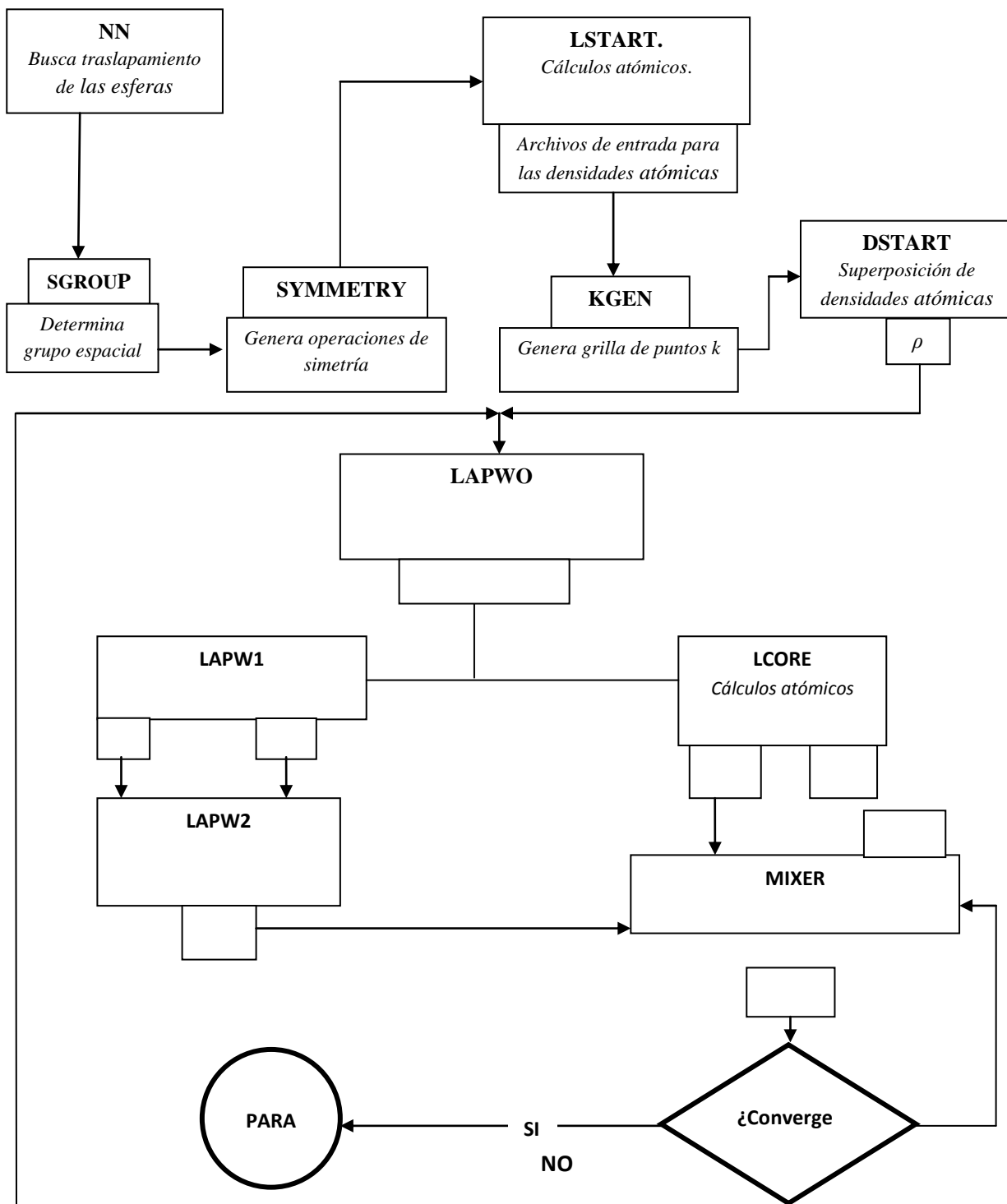


Figura 2.3: Ciclo autoconsistente del código computacional wien2k [23].

3. ESTRUCTURAS CRISTALINAS CONSIDERADAS Y MÉTODO COMPUTACIONAL.

Conceptos básicos.

En este capítulo se describen las estructuras cristalinas Cloruro de Cesio (CsCl), Cloruro de Sodio (NaCl), zinc blenda, Arseniuro de Níquel (AsNi) y wurtzita usadas en el estudio de las propiedades estructurales y electrónicas del Fosfuro de Estroncio (SrP), Fosfuro de Bario (BaP) y fosfuro de Radio (RaP). Las estructuras mencionadas anteriormente fueron escogidas pues se tiene información de estudios teóricos disponibles con fosfuros en la cual algunos compuestos como el fosfuro de Boro (BP), el fosfuro de Aluminio (AlP), el fosfuro de Galio (GaP) y el fosfuro de Indio (InP) entre otros cristalizan con éstas.

En cada estructura cristalina se especifica el tipo de celda, grupo espacial, parámetros internos y estructurales, además la posición de cada átomo que describen la estructura cristalina y su respectiva primera zona de Brillouin [24].

Los sólidos cristalinos están constituidos por átomos ordenados que están dispuestos de tal forma que su ordenamiento se repite en las tres dimensiones, formando un sólido con una estructura interna ordenada. La unidad mínima que por repetición traslacional puede generar todo el cristal, se denomina celda unidad, la cual se define mediante las longitudes de tres ejes a , b y c llamados ejes de coordenadas y los ángulos entre ellos. Los materiales cristalinos existentes pueden agruparse en siete sistemas cristalinos, que son: cúbico, tetragonal, ortorrómbico, romboédrico, hexagonal, monoclinico y triclinico.

En 1848 Auguste Bravais demostró que solo hay posibilidad de tener catorce tipos de redes espaciales [25] que cumplan la condición de que cada punto tenga idéntico alrededor. Por esta razón estas redes fueron denominados retículos espaciales de Bravais, y se pueden definir cuatro tipos básicos de celda unidad: celda simple, celda centrada en el cuerpo, celda centrada en las caras, celda centrada en la base.

En el sistema cúbico hay tres tipos de celdas, la simple, la centrada en el cuerpo y la centrada en las caras.

En el tetragonal están las celdas simple y centrada en el cuerpo. En el rómbico, hay los cuatro tipos de celdas. En el romboédrico la celda simple. En el hexagonal está la centrada en las bases, que es una derivación de la centrada en las caras. En el monoclinico, está la simple y la centrada en las bases y en el triclínico solo aparece la celda simple. Así se tiene un total de catorce redes. Por suerte la gran mayoría de metales cristalizan en tres estructuras de empaquetamiento compacto; cúbica centrada en el cuerpo (bcc), cúbica centrada en las caras (fcc), hexagonal compacta (hcp).

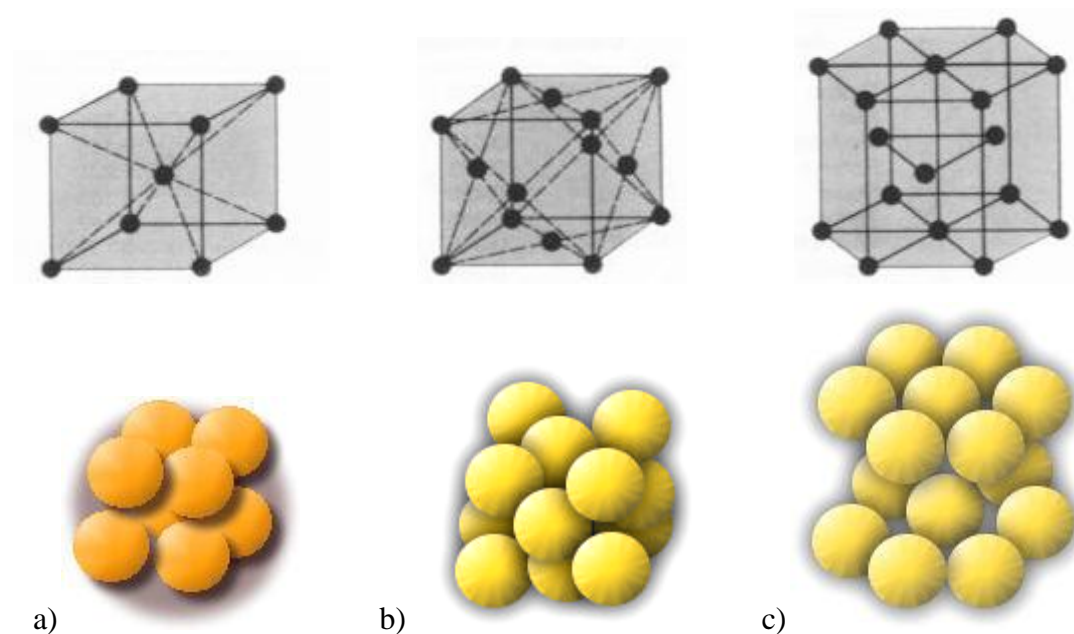


Figura 3.1: Estructuras de empaquetamiento, (a) cúbica centrada en el cuerpo, (b) cúbica centrada en las caras, (c) hexagonal compacta.

Estructura cúbica centrada en el cuerpo (bcc), representando los átomos por esferas rígidas como se puede observar en la figura 3.1(a) que el átomo central está rodeado por 8 vecinos idénticos, de tal forma que el número total de átomos que constituyen una celda unidad individual es dos 2 átomos, un átomo completo está en el centro de la celda y $1/8$ de cada esfera está ubicada en cada vértice que sumados equivalen al otro átomo restante.

El volumen de la celda unidad es y el factor de empaquetamiento es del 68% volumen ocupado y el 32% restante está vacío, es decir que esta estructura no es totalmente compacta.

Las posiciones atómicas para los ocho átomos situados en los vértices de la celda son:

$(0, 0, 0)$, $(1, 0, 0)$, $(0, 1, 0)$, $(0, 0, 1)$

$(1, 1, 1)$, $(1, 1, 0)$, $(1, 0, 1)$, $(0, 1, 1)$

Por sencillez a veces sólo se especifica dos posiciones atómicas que son: $(0, 0, 0)$ y $(1/2, 1/2, 1/2)$, de manera similar se hace con las otras estructuras.

La figura 3.1(b) muestra la estructura cúbica centrada en las caras (fcc), hay un total de cuatro átomos por celda unidad, cada átomo está rodeado de doce átomos vecinos. El volumen de la celda unidad es a^3 y el factor de empaquetamiento es del 74% volumen ocupado y el 26% restante está vacío, es decir que esta estructura no es totalmente compacta, pero sí más que la bcc.

La figura 3.1(c) muestra la estructura hexagonal compacta (hcp), la celda unidad consiste en dos caras, una superior y otra la base de la celda unidad que consiste de 6 átomos que forman un hexágono y un átomo simple en el centro de estas caras. Hay además otro plano que provee tres átomos adicionales en la celda, que está ubicado entre las caras superior e inferior. (Estos tres átomos están en el interior de la celda y no en la mitad de la cara), por tal motivo el número de átomos por celda unidad es de seis átomos. El factor de empaquetamiento es del 74%, y cada átomo está rodeado de doce átomos vecinos, esto conlleva a que su número de coordinación sea doce.

Se dará continuación una descripción de cada una de las estructuras consideradas, indicando en cada caso el tipo de celda, la posición de los átomos de la base que definen cada estructura y su correspondiente primera zona de Brillouin, la cual se encuentra definida para cada celda equivalente en el espacio recíproco.

3.1 Estructura Cloruro de Cesio (CsCl).

Es una estructura cúbica simple en la cual existen dos átomos en la celda unidad. La celda contiene átomos en cada una de sus esquinas y en las posiciones centradas en el cuerpo de la red espacial cúbica simple, pertenece al grupo espacial $Pm\bar{3}m$ (número 221).

Cada átomo puede ser visto como el centro de un cubo de átomos del tipo opuesto, de tal manera que el número de coordinación o de vecinos próximos es 8 como lo muestra la figura 3.1(a). La simetría de esta estructura está dada con una base consistente de átomos situados en las posiciones:

Cs: $(0, 0, 0)$ Cl: $(1/2, 1/2, 1/2)$

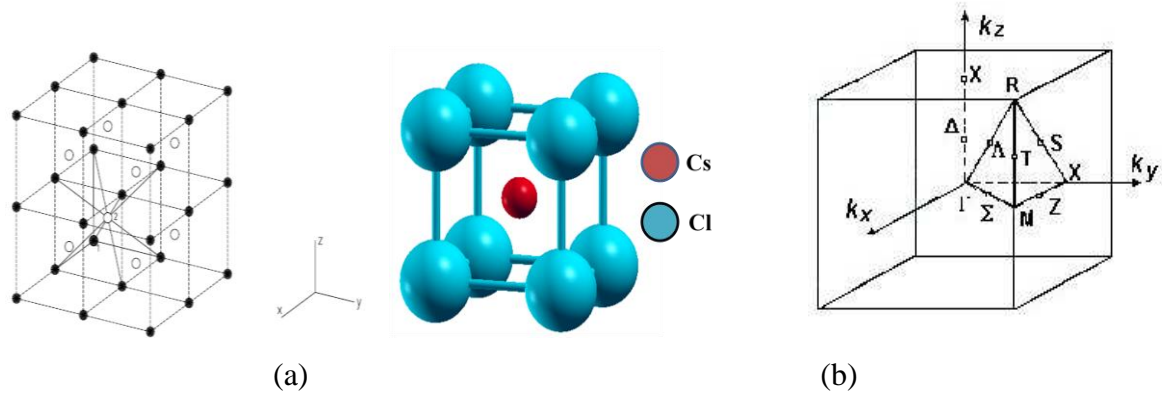


Figura 3.2: (a) Celda convencional para la estructura de Cloruro de Cesio, (b) primera zona de Brillouin con los caminos de alta simetría para la estructura Cloruro de Cesio.

En el espacio recíproco la celda primitiva es una cúbica simple de constante de red a — la primera zona de Brillouin (figura 3.2 b) es un cubo de arista $\frac{a}{2}$ y volumen $\frac{a^3}{8}$.

3.2 Estructura Cloruro de Sodio (NaCl).

Esta estructura pertenece a una red cúbica centrada en las caras de siglas FCC (del inglés *Face Centered Cubic*), el grupo espacial asociado es Fm3m (número 225). La base está formada por un átomo de Sodio (Na) y un átomo de Cloro (Cl), los cuales se encuentran separados por la mitad de la diagonal del cuerpo de una celda cúbica unitaria. Cada átomo de esta estructura tiene seis vecinos próximos del átomo opuesto como se muestra en la figura 3.2 donde también se observa la primera zona de Brillouin y los puntos de alta simetría. Existen cuatro moléculas de NaCl en cada celda cúbica unitaria, con átomos en las siguientes posiciones:

Na: $(0, 0, 0)$, $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$, $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$, $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$

Cl: $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, $(\frac{1}{2}, 0, 0)$, $(0, \frac{1}{2}, 0)$, $(0, 0, \frac{1}{2})$

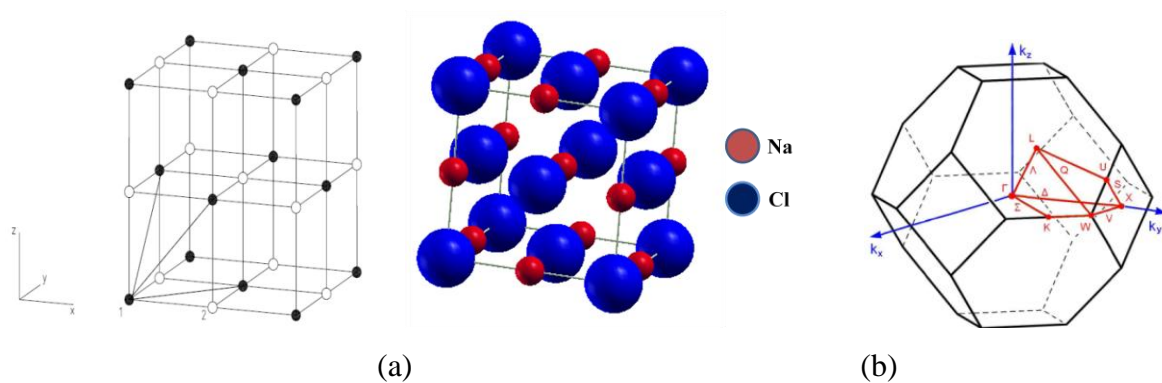


Figura 3.3: (a) Celda convencional para la estructura de Cloruro de Sodio, (b) primera zona de Brillouin con los caminos de alta simetría para la estructura Cloruro de Sodio.

El Cloruro de Sodio en el espacio recíproco le corresponde una red cúbica centrada en el cuerpo BCC (del inglés *Body Centered Cubic*). La primera zona de Brillouin para esta celda en el espacio recíproco es el octaedro truncado de volumen $\frac{4}{3}\pi$.

3.3 Estructura zinc blenda.

Esta estructura para los compuestos binarios tiene una equivalencia a una estructura tipo diamante, consistente en dos redes cúbicas centradas en las caras de siglas FCC (del inglés *Face Centered Cubic*), pertenece al grupo espacial $F43m$ (número 216).

Existen cuatro moléculas de ZnS por celda convencional, la simetría de esta estructura está dada con una base consistente de átomos situados en las posiciones:

Zn: (0, 0, 0)

S: (1/4, 1/4, 1/4)

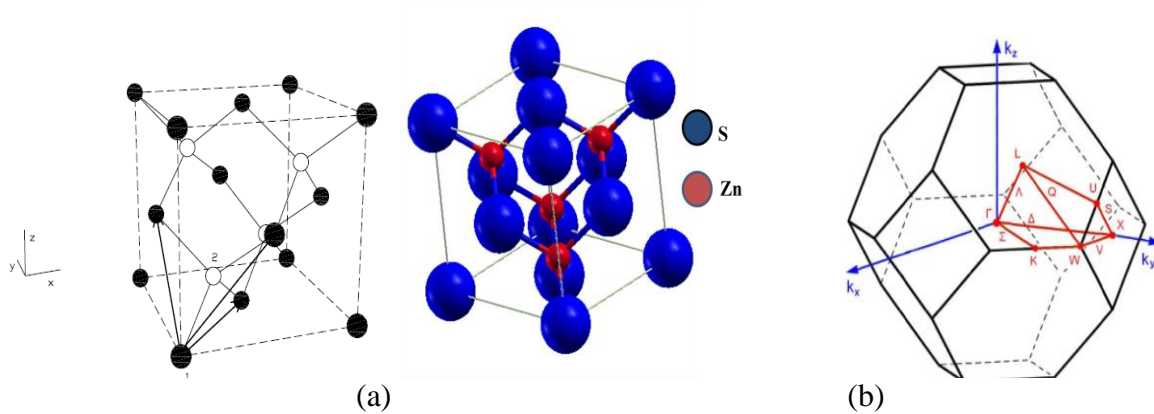


Figura 3.4: (a) Celda convencional para la estructura de Zinc blenda, (b) primera zona de Brillouin con los caminos de alta simetría para la estructura Zinc blenda.

Para este tipo de estructura se tiene que para cada átomo existen otros cuatro vecinos próximos del tipo opuesto, ubicados en los bordes de un tetraedro regular como se muestra en la figura 3.3 donde además se muestra la primera zona de Brillouin y los puntos de alta simetría. Por ser la red primitiva una celda FCC, aplican las mismas consideraciones que para la estructura NaCl, en cuanto a la celda en el espacio recíproco y su primera zona de Brillouin.

3.4 Estructura Arseniuro de Níquel (NiAs).

El arseniuro de Níquel presenta un parámetro interno u , y un parámetro estructural c/a axial la celda unitaria es hexagonal con cuatro átomos, dos de cada elemento.

Este tipo de estructura corresponde el equivalente hexagonal a la fase cloruro de sodio, partiendo de un empaquetamiento cúbico a un hexagonal, pertenece al grupo espacial $P6_3/mmc$ (número 194). Las posiciones de los átomos no son equivalentes. El valor ideal para la relación c/a es de 1.63 y para el parámetro u es de 0.25.

La simetría de esta estructura esta dada con una base consistente de átomos situados en las posiciones:

Ni: $(0, 0, 0), (0, 0, 1/2)$

As: $(2/3, 1/3, u), (1/3, 2/3, 1/2 + u)$

La primera zona de Brillouin para esta estructura le corresponde un prisma hexagonal como lo muestra la figura 3.4.

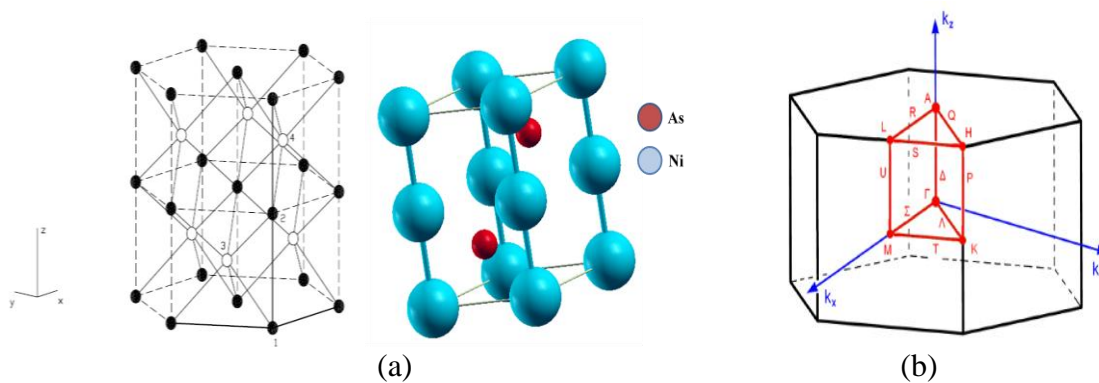


Figura 3.5: (a) Celda convencional para la estructura Arseniuro de Níquel, (b) primera zona de Brillouin con los caminos de alta simetría para la estructura Arseniuro de Níquel.

3.5 Estructura wurtzita.

Este tipo de estructura pertenece a una red hexagonal, el grupo espacial asociado es P6₃mc (número 186), presenta dos parámetros estructurales a ubicado en el plano xy y c perpendicular a este plano, un parámetro interno u el cual define la mínima distancia en términos del parámetro c , entre un átomo de Zn y un átomo de O. El valor ideal para u es 0.375 y el del parámetro estructural c/a es de 1.63.

Esta estructura está formada por una celda unitaria de cuatro átomos, dos de cada especie, ubicados de la siguiente manera:

Zn: $(0, 0, 0), (1/3, 2/3, 1/2)$

O: $(0, 0, u), (1/3, 2/3, 1/2 + u)$

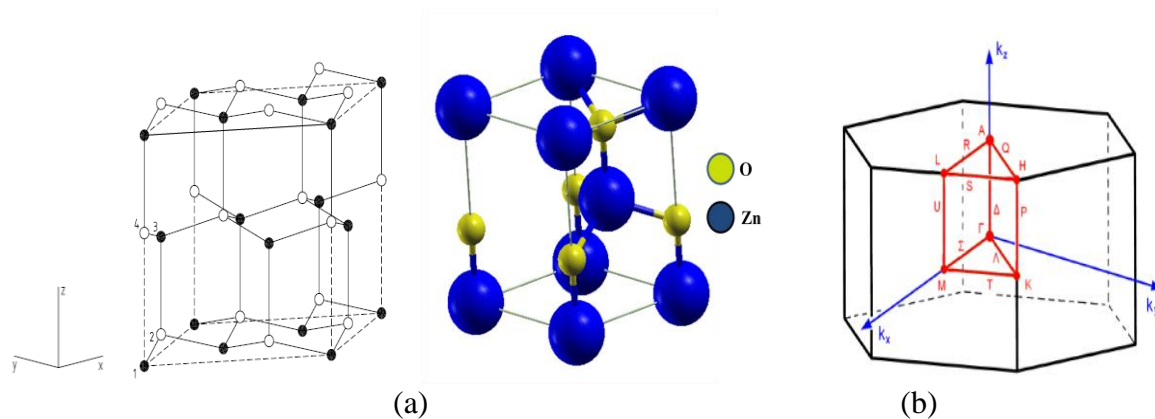


Figura 3.6: (a) Celda convencional para la estructura Wurtzita, (b) primera zona de Brillouin con los caminos de alta simetría para la estructura Wurtzita.

La celda primitiva en el espacio recíproco es una hexagonal con una rotación de ejes y la primera zona de Brillouin es un prisma hexagonal, tal como lo muestra la figura 3.5, donde además se observan los puntos de alta simetría.

3.6 Método Computacional.

Los parámetros estructurales de los compuestos, se calcularon con la ayuda del código computacional *wien2k*, como primera medida se obtuvieron las curvas de Energía vs Volumen de las estructuras cúbicas consideradas para determinar cual presentaba menor energía en volumen, y por consiguiente sería la más estable. Al ajustar las curvas con la ecuación de estado de Murnaghan, se obtienen los parámetros estructurales adicionales de la estructura como: modulo de volumen, volumen de equilibrio y energía total de equilibrio.

Para determinar los parámetros estructurales en el arseniuro de níquel y la wurtzita fue necesario realizar el proceso que a continuación se describe:

- Se optimizó la constante de red a , dejando fijos los valores teóricos para c/a y u , con $u = 0.375$ para la wurtzita y $u = 0.25$ para el arseniuro de níquel.
- Se optimizó el valor de la razón c/a , con la constante optima a ya calculada y u fijos.
- Se optimizó el parámetro u mediante ciclos autoconsistentes de Kohn-Sham para valores de u

mayores y menores que el valor teórico de partida, con los valores óptimos de a y c/a calculados, fijos.

d. Con los valores de energía obtenidos en el eje y y con sus respectivos valores de u en el eje x , se construye una grafica a la cual se le aplica un procedimiento de mínimos cuadrados para conocer el valor del parámetro interno u que minimiza la energía.

e. Cuando se obtienen los valores óptimos para u y c/a se vuelve a calcular nuevamente el volumen de equilibrio que minimiza la energía, dejando fijos los valores óptimos de u y c/a para así conocer el parámetro a óptimo.

f. Con todos los valores óptimos de los parámetros de red encontrados en las estructuras cúbicas y hexagonales se calcula la densidad de estados y la estructura de bandas en la parte irreducible de la primera zona de Brillouin.

Se utilizaron los siguientes k puntos, Cloruro de Sodio (NaCl) $k=2000$ los cuales generan 72 puntos en la zona irreducible de Brillouin, Cloruro de Cesio (CsCl) $k=2000$ los cuales generan 56 puntos en la zona irreducible de Brillouin, zinc blenda $k=2000$ los cuales generan 116 puntos en la zona irreducible de Brillouin, Arseniuro de Níquel (NiAs) $k=850$ los cuales generan 64 puntos en la zona irreducible de Brillouin y wurtzita $k=500$ los cuales generan 60 puntos en la zona irreducible de Brillouin.

Para solucionar las ecuaciones de Kohn-Sham se empleó una base de ondas planas aumentadas y linealizadas con potencial completo. Para que no se traslaparan las esferas se escogieron los siguientes radios *muffin tin* en Bohr: Fosforo 1.65, Estroncio 2.25, Bario 2.45, Radio 2.50, momento angular hasta $l_{max} = 10$ dentro de la esfera muffin-tin, energía de separación entre los estados de valencia y core -7.0 Ry. Con el fin de lograr la convergencia de los valores propios de la energía, las funciones de onda en la región intersticial se expanden en ondas planas hasta el valor de corte, $K_{max} * R_{mt} = 7.0$, este corte de las ondas planas representa el producto del mayor vector de la red recíproca K_{max} en la base LAPW con el radio más pequeño de la esfera atómica R_{mt} . Para la expansión del potencial en la región intersticial, se consideró $G_{max} = \frac{1}{R_{mt}}$. El criterio de convergencia en energía para los ciclos autoconsistentes fue de 0.0001 Ry.

4. RESULTADOS.

Se realizó una revisión bibliográfica sobre reportes teóricos y experimentales de las propiedades estructurales y electrónicas de los compuestos SrP, BaP y RaP, además de estudios realizados con otros fosfuros, con el objetivo de tener algún referente de comparación con los datos obtenidos al final de esta tesis, sin embargo no se encontró información sobre nuestros materiales.

Los binarios estudiados se forman al realizar una combinación del Fósforo, elemento perteneciente a los no metales con el Estroncio, Bario y Radio pertenecientes a los alcalinotérreos. Los no metales presentan algunas características entre otras; son malos conductores de electricidad y de calor, no tienen lustre, por su fragilidad no pueden ser estirados en hilos ni aplanados en láminas. Por su parte los alcalinotérreos son un grupo de elementos que se encuentran situados en el grupo 2 de la tabla periódica de elementos, este nombre proviene del nombre que recibían sus óxidos, *tierras*, que tienen propiedades básicas (alcalinas).

4.1 Fosfuro de Estroncio (SrP).

El fosfuro de estroncio (SrP), es un compuesto II-V formado del enlace del fósforo perteneciente al grupo VA y el estroncio del grupo IIA de la tabla periódica de los elementos. Estos elementos presentan las siguientes características:

Elemento	Fósforo	Estroncio
Número atómico	15	38
Configuración electrónica		
Masa atómica (g/mol)	30,97	87,62
Estructura base	Monoclínica	Cúbica centrada en las caras.

El fósforo común es un sólido de color blanco, pero puro es incoloro, presenta un característico olor desagradable, es un no metal. Existen varias formas alotrópicas del fósforo siendo las

más comunes el fósforo blanco y el rojo; ambos formando estructuras tetraédricas de cuatro átomos.

El estroncio es un metal blando de color plateado brillante, algo maleable, que rápidamente se oxida en presencia de aire adquiriendo un tono amarillento por la formación de óxido, por lo que debe conservarse sumergido en queroseno. Debido a su elevada reactividad el metal se encuentra en la naturaleza combinado con otros elementos y compuestos. Reacciona rápidamente con el agua liberando el hidrógeno para formar el hidróxido. El metal arde en presencia de aire, espontáneamente si se encuentra en polvo finamente dividido, con llama roja rosada formando óxidos y nitruros; dado que con el nitrógeno no reacciona por debajo de 380 °C forma únicamente el óxido cuando arde a temperatura ambiente. Las sales volátiles de estroncio, pintan de un color carmesí las llamas, por lo que se usan en la pirotecnia. Hoy en día el principal uso del estroncio es en cristales para tubos de rayos catódicos de televisores en color debido a la existencia de regulaciones legales que obligan a utilizar este metal para filtrar los rayos X evitando que incidan sobre el espectador.

4.1.1 Propiedades estructurales.

A continuación se presenta un análisis detallado de los resultados de las propiedades estructurales del fosforo de estroncio, en las estructuras Cloruro de Cesio (CsCl), Cloruro de sodio (NaCl), wurtzita, Arseniuro de Níquel (NiAs) y zinc blenda, en las diferentes aproximaciones para el potencial de intercambio y correlación (*LDA*, *PBE*, *WC*).

En el presente trabajo se ha asignado el valor cero para la energía, a la suma de las energías de los átomos aislados de Estroncio (Sr) y de Fosforo (P), por esta razón el valor de la energía en el mínimo de cada curva será la energía de cohesión de cada una de las fases correspondientes, todas estas curvas presenta un comportamiento polinomio ajustado según la ecuación de Murnaghan se calcula el modulo de volumen la derivada del modulo de volumen respecto a la presión el volumen de equilibrio para el cual la energía es mínima y el valor de la energía mínima Con los resultados del volumen de equilibrio se calcula y se obtiene la constante de red

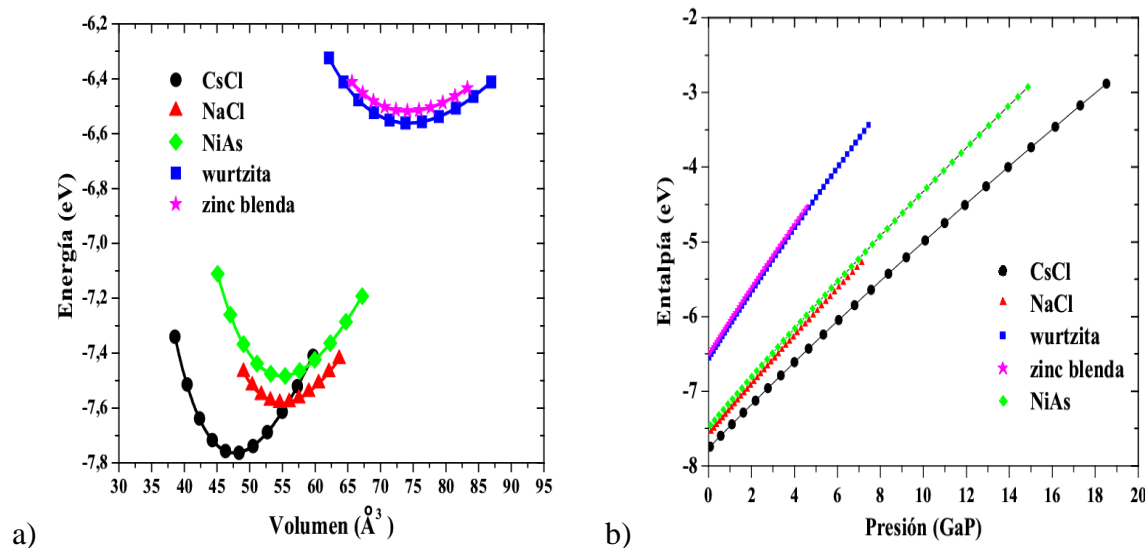


Figura 4.1: a) Energía vs Volumen para el compuesto Fosfuro de Estroncio (SrP) en la aproximación LDA, b) Entalpía vs Presión para el compuesto Fosfuro de Estroncio (SrP) en la aproximación LDA.

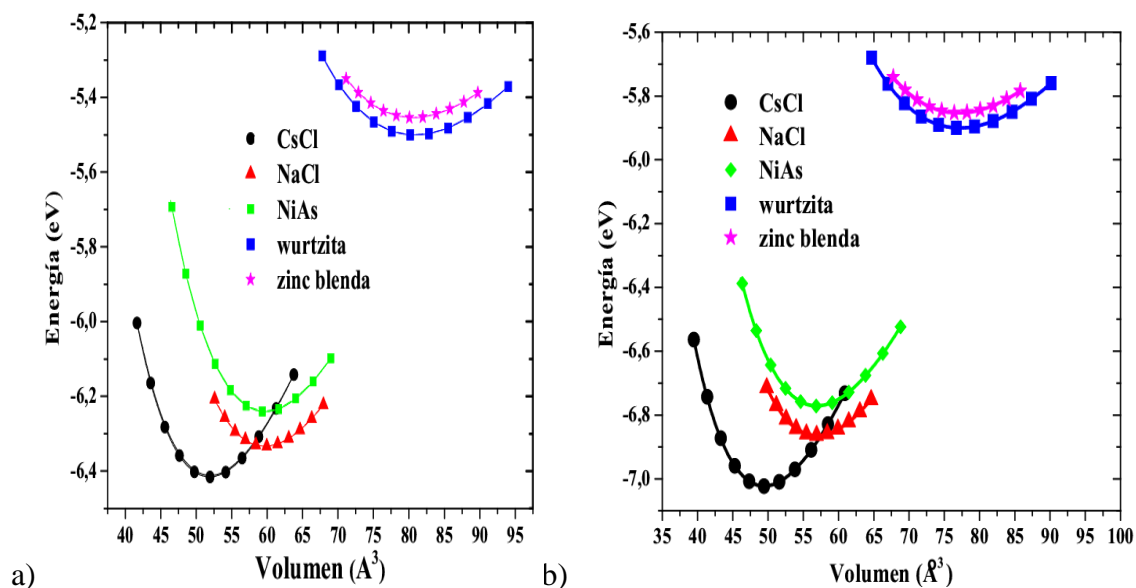


Figura 4.2: a) Energía vs Volumen para el compuesto Fosfuro de Estroncio (SrP) en la aproximación PBE, b) Energía vs Volumen para el compuesto Fosfuro de Estroncio (SrP) en la aproximación Wu-Cohen (WC).

Las figuras 4.1 y 4.2, permiten hacer una comparación de las curva de Energía vs Volumen de las diferentes estructuras sobre las cuales se realizó el análisis para el compuesto binario Fosfuro de Estroncio (SrP) con los potenciales de: Aproximación de Densidad Local (*LDA*), Perdew-

Burke- Ernzerhof (*PBE*), Wu-Cohen (*WC*). En las estructuras mencionadas en la sección 3. En éstas se aprecia que la fase cristalina del estado base del compuesto es la correspondiente al Cloruro de Cesio (CsCl), debido a que presenta una menor energía de equilibrio en comparación a las demás fases analizadas; por esta razón puede ser observada experimentalmente en futuras investigaciones.

En la figura 4.1 (b) de la entalpía contra la presión se puede ver que es poco probable que exista una transición de fase de la estructura CsCl a otra estructura.

Los parámetros estructurales de las fases cristalinas, CsCl , NaCl , wurtzita, NiAs y zinc blenda se muestran en las tablas 4.1 y 4.2. Como dato importante se resalta que; para la estructura cristalina del estado base se obtuvo un valor de modulo de volumen de 54.04 GPa, lo cual indica que el compuesto SrP , en comparación con el módulo de volumen del Diamante que es 436 GPa, es un material relativamente blando.

Para el estudio de las estructuras hexagonales se optimizaron los parámetros c/a y u , los resultados de las curvas se muestran en la figura 4.3:

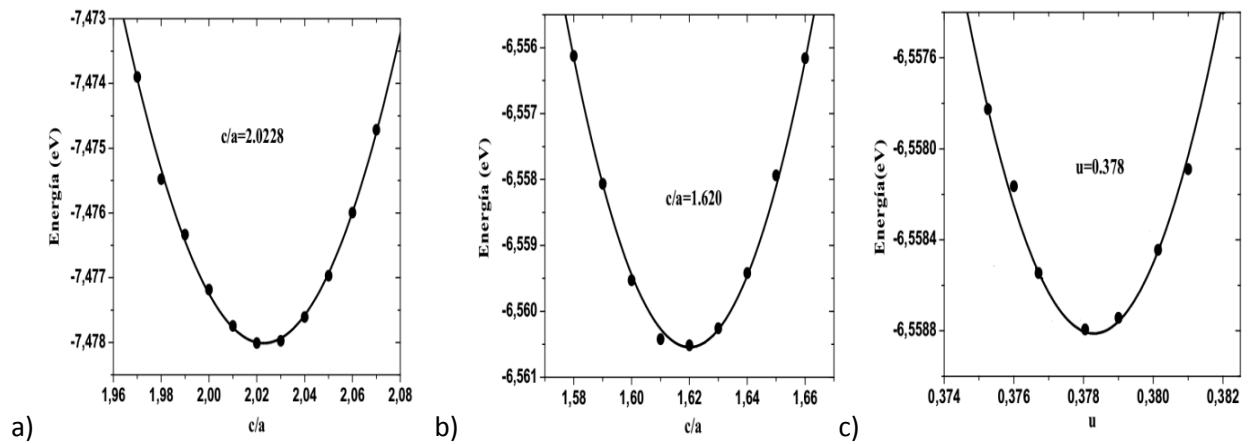


Figura 4.3: a) Energía vs c/a para la estructura Arseniuro de Níquel en la aproximación LDA, b) Energía vs c/a para la estructura wurtzita en la aproximación LDA, c) Energía vs u para la estructura wurtzita en la aproximación LDA.

La figura 4.3 (a) muestra la comparación de la energía del compuesto y la razón c/a del NiAs , dicho parámetro representa la relación de las longitudes de la celda unitaria a lo largo del eje x (a) y a lo largo del eje z (c). Con la curva se elige un punto en el cual la energía se hace mínima; en la figura se observa que ese punto es $c/a = 2.0228$.

En la figura 4.3 (b) se observa la comparación de la energía y el parámetro c/a para la estructura wurtzita. Se aprecia que el valor con el que se obtiene la menor energía es $c/a=1.620$. Este parámetro describe la relación existente entre la longitud de la celda unitaria a lo largo del eje x y la longitud a lo largo del eje z . En el eje y de la figura se especifica la energía total del sistema y a lo largo del eje x aparecen los valores de la razón c/a .

En la figura 4.3 (c) corresponde a la estructura wurtzita en la cual aparece el parámetro interno u , que representa la distancia entre el anión (Fosforo) y el catión (Estroncio) en la celda unidad a lo largo de c . Dicho parámetro es necesario optimizarlo porque al igual que la razón c/a es necesario para optimizar el volumen de la estructura. En este caso específico se obtuvo un valor de $u = 0.378$.

Parámetro	V_{xc}	zinc blenda	wurtzita	NaCl	NiAs	CsCl
B_0 (GPa)	GGA (WC)	26.34	26.17	42.88	43.70	49.45
	GGA (PBE)	24.37	24.38	38.54	40.01	44.77
	LDA	28.43	28.42	47.22	47.61	54.04
B'_0	GGA (WC)	3.61	3.68	4.29	4.06	4.03
	GGA(PBE)	3.94	3.58	4.15	3.78	3.99
	LDA	3.92	3.75	4.32	4.09	4.04
E_0 (eV)	GGA (WC)	-5.853	-5.900	-6.864	-6.771	-7.022
	GGA (PBE)	-5.454	-5.501	-6.333	-6.241	-6.415
	LDA	-6.518	-6.561	-7.582	-7.483	-7.763

Tabla 4.1: Resultados obtenidos del modulo de volumen B_0 , la derivada del modulo de volumen B'_0 , y la energía del estado base para el Fosforo de Estroncio en las estructuras mencionadas en el capítulo 3.

Parámetro	V_{xc}	zinc blenda	wurtzita	NaCl	NiAs	CsCl
a (Å)	GGA(WC)	6.754	4.794	6.106	4.024	3.671
	GGA (PBE)	6.857	4.868	6.203	4.104	3.729
	LDA	6.668	4.731	6.033	3.974	3.626
c/a	GGA (WC)	–	1.619	–	2.018	–
	GGA (PBE)	–	1.618	–	1.995	–
	LDA	–	1.620	–	2.023	–
u	GGA (WC)	–	0.378	–	0.25	–
	GGA(PBE)	–	0.378	–	0.25	–
	LDA	–	0.377	–	0.25	–
V(Å³)	GGA (WC)	77.041	77.202	56.905	56.920	49.457
	GGA (PBE)	80.606	80.833	59.667	59.728	51.874
	LDA	74.121	74.296	54.911	54.961	47.682

Tabla 4.2: Resultados obtenidos del modulo del parámetro de red, parámetro c/a , parámetro interno u para el Fosforo de Estroncio en las estructuras mencionadas en el capítulo 3.

4.1.2 Propiedades electrónicas.

Conceptos básicos.

En los materiales conductores y semiconductores el número de electrones presentes en cada átomo son los responsables de la conducción eléctrica, sin embargo el número de electrones que pueden participar en ésta dependen de la distribución de estados electrónicos o niveles de energía y por consiguiente de la forma como los estados se encuentran ocupados por los electrones.

Para cada átomo individual existen niveles de energía discretos que pueden ser ocupados por electrones, dispuestos en niveles y subniveles. Para los niveles se utilizan números enteros (1, 2...), para los subniveles se utilizan letras (s , p , d y f). Se tiene que para cada subnivel de energía existen respectivamente uno, tres, cinco y siete estados [29]. En la mayoría de los átomos los electrones llenan los estados de menor energía, con dos electrones de espín opuesto por cada

estado, de acuerdo el principio de exclusión de Paulli. La configuración electrónica de un átomo aislado representa la distribución de los electrones permitidos.

Un sólido se puede imaginar formado por un gran número N de átomos, inicialmente separados, que después de acercarse unos a otros se van enlazando para formar la disposición atómica ordenada que se encuentra en el material cristalino. Para las separaciones grandes, cada átomo es independiente de los otros y tendrá niveles de energía y configuración electrónica que tendría si estuviera aislado. Si los átomos se aproximan unos a otros, los electrones serán perturbados por los electrones y los núcleos de los átomos vecinos. Esta influencia es tal que cada nivel de energía del átomo se divide o se desdobra en una serie de estados electrónicos diferentes pero muy próximos que forman lo que se denomina **banda de energía** de electrones. El grado de desdoblamiento depende de la separación interatómica y comienza con los niveles electrónicos más exteriores. Dentro de cada banda, los estados de energía son discretos, aunque la diferencia de energía entre estados adyacente es muy pequeña. Para la separación de equilibrio, la formación de bandas no puede ocurrir para los niveles cercanos al núcleo. Además pueden producirse intervalos prohibidos entre bandas de energía, normalmente los estados de estos intervalos no pueden ser ocupados por los electrones.

El número de estados dentro de cada banda será igual al número total de estados con que contribuyen los N átomos, por ejemplo, una banda s constará con de N estados y una banda p de $3N$ estados. La ocupación de cada estado de energía puede acomodar dos electrones, los cuales deben tener espines opuestos. Además las bandas contendrán a los electrones que residían en los correspondientes niveles de los átomos aislados, por ejemplo la banda $4s$ en el sólido contendrá aquellos electrones de los átomos aislados. Es lógico que existan bandas vacías y posiblemente bandas parcialmente llenas.

Las propiedades eléctricas de un material sólido son consecuencia de la estructura electrónica de bandas, es decir, de la distribución de las bandas electrónicas más exteriores y de las formas como son ocupadas por los electrones. La banda que contiene los electrones con más energía es llamada la **banda de valencia**, la **banda de conducción** es la banda de energía siguiente la cual a menudo está vacía [25].

A 0 K existen cuatro tipos diferentes de estructuras de bandas de energía, el primero la banda de valencia está parcialmente llena de electrones, la energía correspondiente al estado de más alta energía a 0 K se denomina **energía de Fermi** (E_f). El segundo tipo de estructura de bandas de

energía, también se presenta en los metales, tiene la banda de valencia llena, pero se solapa con la banda de conducción, la cual si no hay solapamiento la banda estaría vacía. Los otros dos tipos de bandas de energía son similares, en ambos casos todos los estados en la banda de valencia están completamente llenos con electrones. Sin embargo no hay solapamiento entre ésta y la banda de conducción vacía, esto origina un intervalo **prohibido de energía** entre ambas bandas. Para materiales muy puros, los electrones no tienen energías en este intervalo [25]. La diferencia entre los dos tipos de estructura de bandas radica en la magnitud del intervalo prohibido de energía, para los materiales aisladores, en intervalo es relativamente ancho, mientras que para los semiconductores es relativamente estrecho. La energía de Fermi para este tipo de estructura de bandas está en el intervalo prohibido de energía, cerca del centro, como se muestra en la figura 4.4.

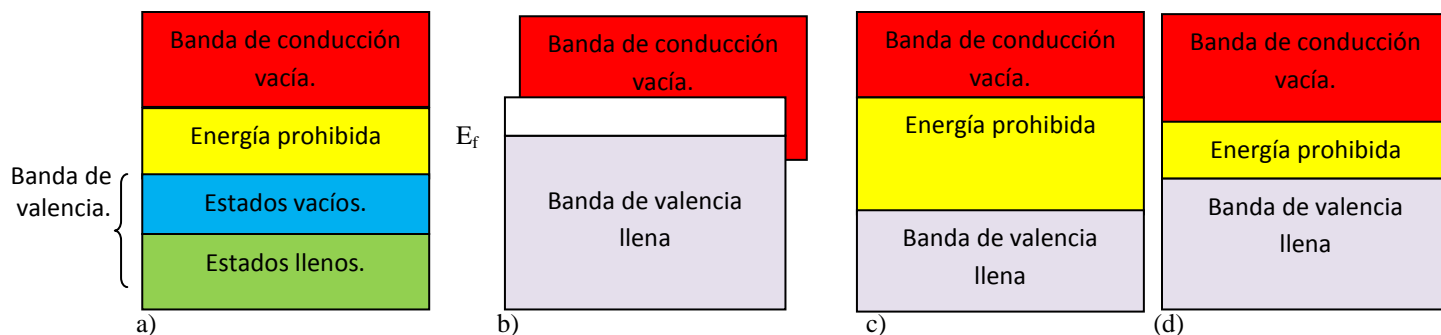


Figura 4.4: Tomada del libro Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales II de William Callister, a) Estructuras de bandas en metales en la cual existen estados electrónicos por encima y adyacentes a los estados llenos en la misma banda, b) Estructura de bandas en metales en el cual se produce un solapamiento entre la banda de valencia llena y una banda de conducción vacía, c) estructuras de bandas características de los aisladores la banda de valencia esta llena y separada de la banda de conducción vacía por un intervalo de energía relativamente alta, mayor a 2eV, d) Estructura de bandas encontradas en los semiconductores la cual es la misma que para los aisladores pero el intervalo de energía prohibida es estrecho, menor a 2eV.

El número de niveles de energía con un determinado valor de energía se conoce como la **densidad de estados**, $N(E)$ o $\rho(E)$. La densidad de estados no es uniforme a lo largo de toda la banda debido a que los niveles de energía se empaquetan más a unos determinados valores de energía que a otros. Este hecho produce que la banda s , por ejemplo, presente la mayor densidad de estados en el centro y la menor densidad de estados en los extremos de la banda. La razón de este comportamiento está en la forma de las combinaciones lineales que originan los orbitales moleculares que constituyen la banda s . Existe una única combinación lineal que conduce al

orbital molecular más enlazante (el límite inferior de la banda) y otra que conduce al más antienlazante (el límite energético superior de la banda). Sin embargo hay varias combinaciones posibles, degeneradas en energía, que dan lugar a los orbitales moleculares que forman la parte central de la banda s .

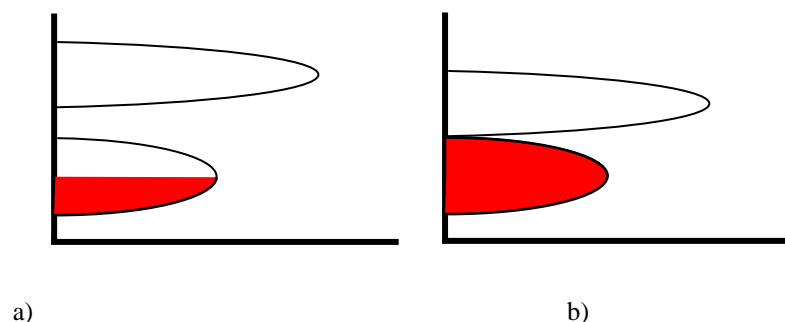


Figura 4.5: Graficas de la energía contra la densidad de estados ,a) Densidad de estados de un metal, b) Densidad de estados de un semimetal.

Entre dos bandas separadas por un espaciamiento energético, la densidad de estados en el mismo es cero, pues no hay niveles energéticos en dicha separación como se muestra en la figura 4.5. En algunos casos especiales puede ocurrir que la separación entre la banda de valencia y la de conducción sea nula, aunque la densidad de estados en el punto de conjunción de ambas bandas sea cero. Esta es la estructura de bandas típica de un semimetal. Sólo algunos electrones pueden pasar de la banda llena a la banda vacía de forma que estos materiales poseen conductividades eléctricas bajas.

A continuación se presenta un análisis de los resultados obtenidos para las propiedades electrónicas y eléctricas del fosfuro de estroncio, en las estructuras Cloruro de Cesio (CsCl), Cloruro de sodio (NaCl), wurtzita , Arseniuro de Níquel (NiAs) y zinc blenda , en las diferentes aproximaciones para el potencial de intercambio y correlación (*LDA*, *PBE*, *WC*).

Bandas y densidad de estados del SrP en la aproximación LDA.

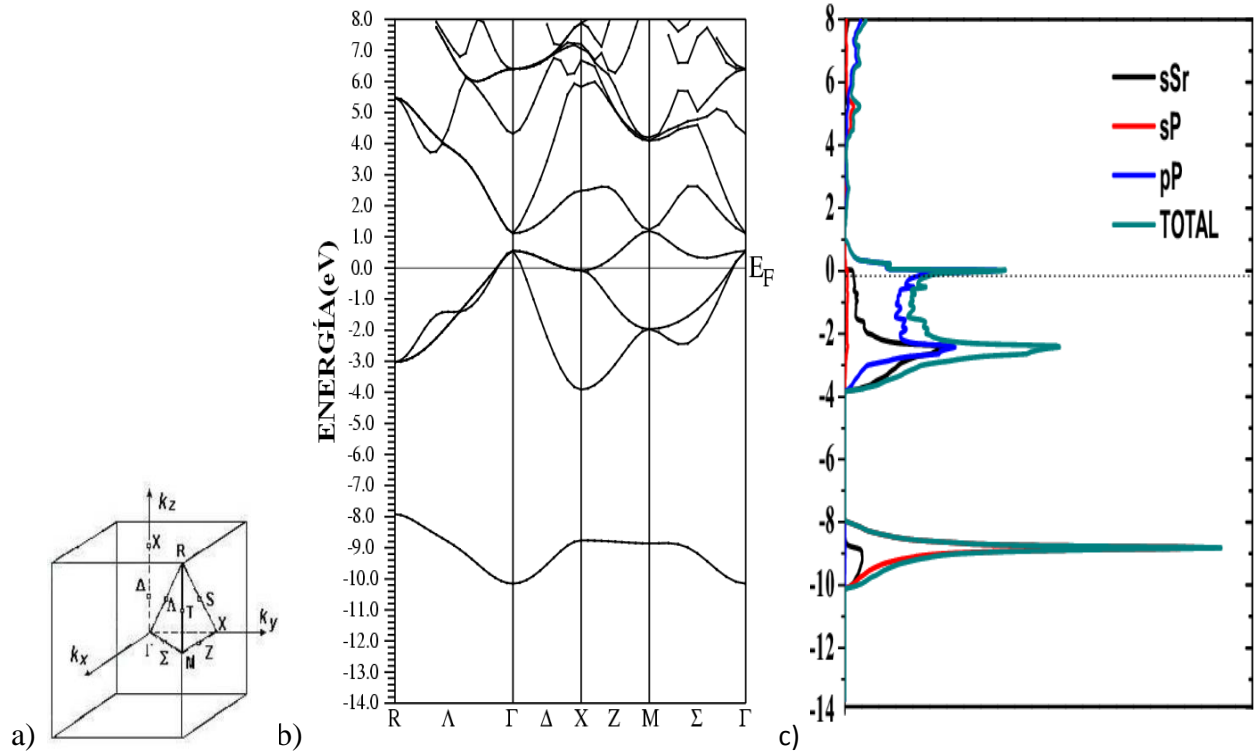


Figura 4.6: a) Primera zona de Brillouin y caminos de alta simetría para la fase Cloruro de Cesio. b) Estructura de bandas en el volumen de equilibrio de la fase Cloruro de Cesio con la aproximación LDA para el compuesto Fosfuro de Estroncio, c) Densidad de Estados total y parcial de la fase Cloruro de Cesio con la aproximación LDA para el compuesto Fosfuro de Estroncio.

La figura 4.6 (b), muestra la relación de dispersión del SrP en la fase CsCl en su volumen de equilibrio a $P=0$. En el eje vertical se ubica la energía en eV y en el eje horizontal los puntos de alta simetría de la primera zona de Brillouin (figura 4.6.a), el cero se ha colocado en el nivel de Fermi. Se observa inicialmente que los orbitales p -P y s -Sr sobrepasan la banda de valencia a la banda de conducción por encima del nivel de Fermi. En la banda de conducción encontramos dos gap de energías, uno muy pequeño alrededor del punto de alta simetría M y otro alrededor del punto Γ de , además se puede apreciar en un triplete de estado generado

por los orbitales p_x , p_y y p_z del fósforo alrededor del punto Γ . En la parte profunda de la banda de valencia se puede ver un singlete originado principalmente por los orbitales s -P y s -Sr.

En la figura 4.6 (c), muestra la densidad de estados del SrP en el volumen de equilibrio de la estructura Cloruro de Cesio (CsCl) a presión cero, la curva corresponde la densidad de estados total y parcial por orbitales de los átomos Sr y P. Se muestran cada uno de los orbitales correspondientes a cada átomo que ofrecen mayor contribución a la densidad de estados total. El cero de la energía se ha colocado en el nivel de Fermi. Por debajo del nivel de Fermi se encuentra la banda de valencia y por encima de este nivel se encuentra la banda de conducción. Se aprecia la contribución de los orbitales s -Sr, s -P, p -P, a la densidad de estados total de la estructura Cloruro de Cesio para el compuesto SrP. En la banda de valencia podemos observar dos ventanas de energía; la primera en la parte profunda comprendida entre -10eV y -8eV con una contribución mayoritaria a la densidad de estados total por parte del orbital s -P y un menor aporte del orbital s -Sr y la segunda ventana de energía comprendida entre -4eV y 1eV siendo el orbital p -P el que presenta una mayor contribución de electrones seguido del orbital s -Sr, además se muestra una posible hibridación de estos orbitales. En la banda de conducción se aprecia una ventana de energía comprendida entre 4eV y 8eV con contribuciones muy pequeñas por parte de los orbitales p -P y s -P.

Del estudio electrónico del SrP se puede decir que este material en la fase Cloruro de Cesio presenta un comportamiento metálico debido principalmente al orbital p -P ya que ejerce su máxima contribución de electrones en el nivel de Fermi.

Bandas y densidad de estados del SrP en la aproximación PBE.

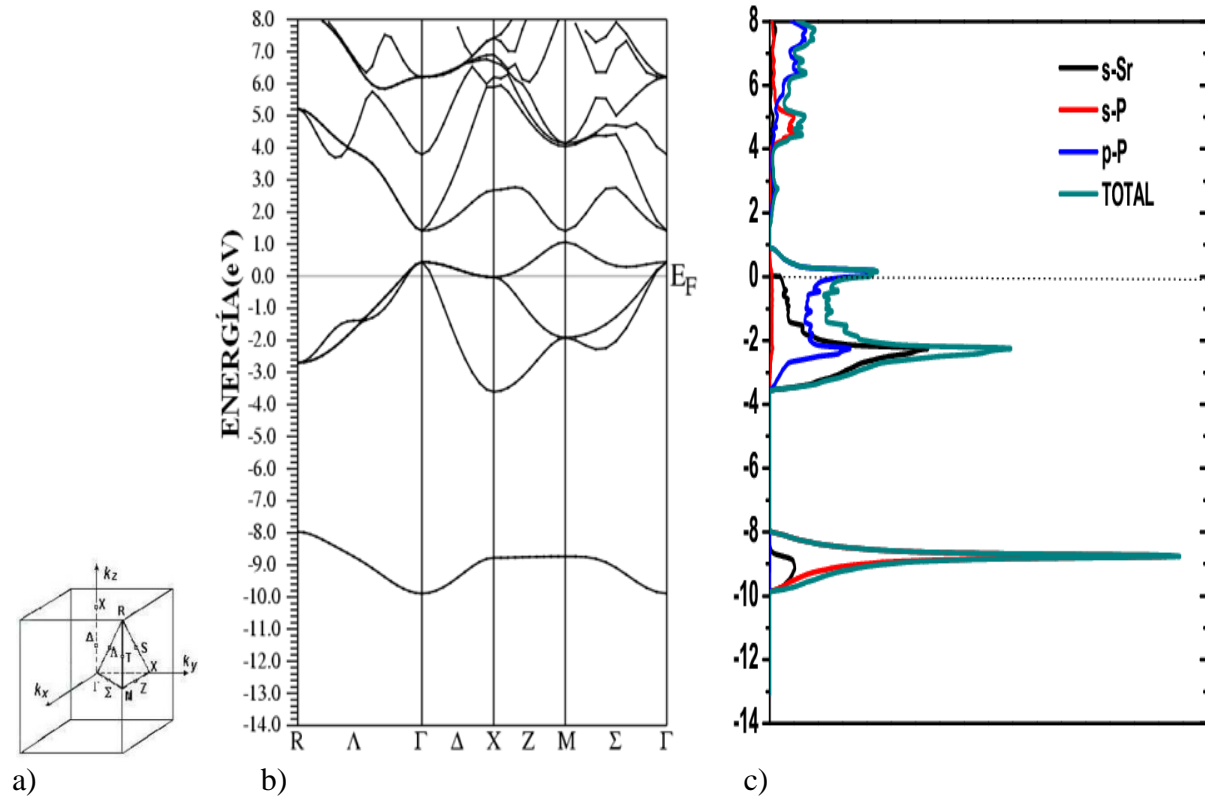


Figura 4.7: a) Primera zona de Brillouin y caminos de alta simetría para la fase Cloruro de Cesio. b) Estructura de bandas en el volumen de equilibrio de la fase Cloruro de Cesio con la aproximación PBE para el compuesto Fosfuro de Estroncio, c) Densidad de Estados total y parcial de la fase Cloruro de Cesio con la aproximación PBE para el compuesto Fosfuro de Estroncio.

Bandas y densidad de estados del SrP en la aproximación Wu-Cohen.

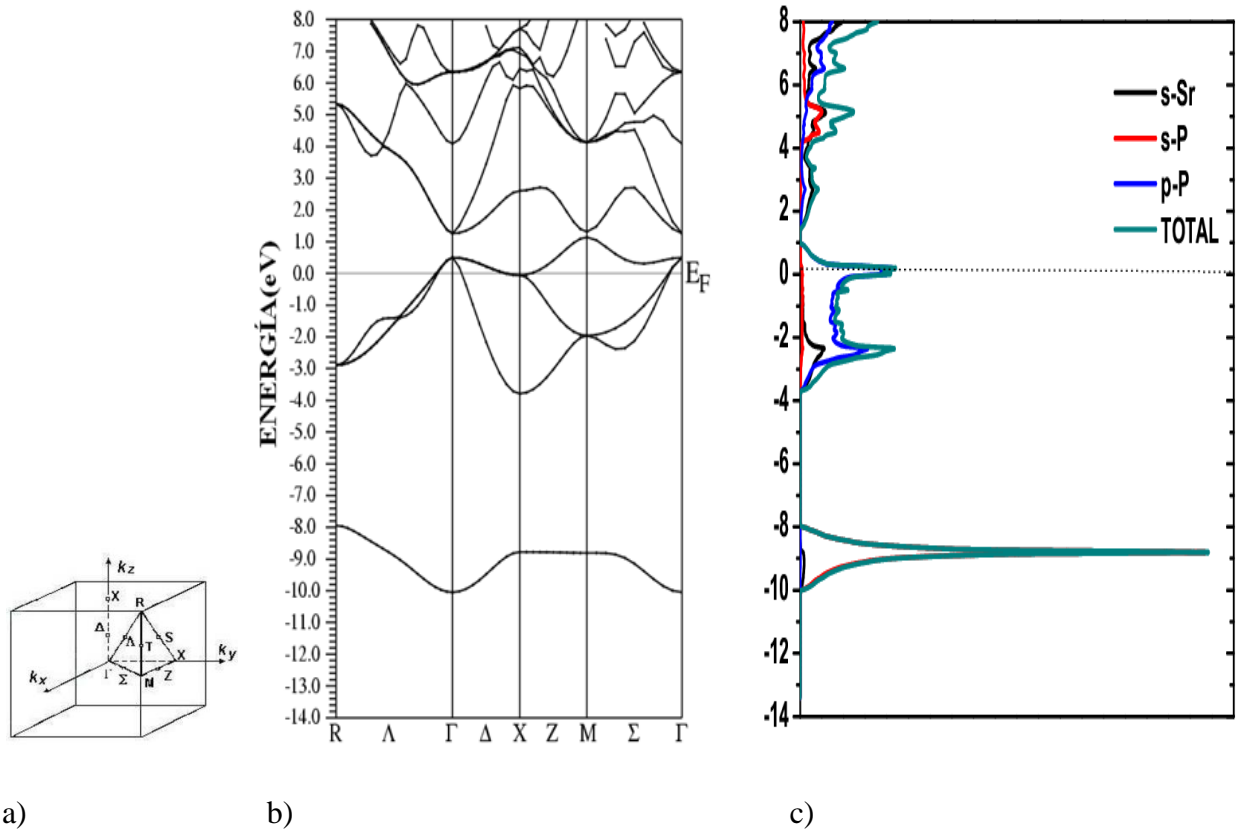


Figura 4.8: a) Primera zona de Brillouin y caminos de alta simetría para la fase Cloruro de Cesio. b) Estructura de bandas en el volumen de equilibrio de la fase Cloruro de Cesio con la aproximación Wu-Cohen para el compuesto Fosfuro de Estroncio, c) Densidad de Estados total y parcial de la fase Cloruro de Cesio con la aproximación Wu-Cohen para el compuesto Fosfuro de Estroncio.

Al realizar una comparación de las estructuras de bandas y de las densidades de estados en las figuras 4.7 y 4.8 observamos que los orbitales y las ventanas de energías siguen el mismo patrón del análisis realizado para la aproximación LDA, sólo se presenta una variación en los gap de energía alrededor del punto M los cuales aumentan a medida que aumenta la constante de red, alrededor del punto Γ no presentan variación significativa.

4.2 Fosfuro de Bario (BaP).

El fosfuro de Bario (BaP), es un compuesto II-V formado del enlace del fosforo perteneciente al grupo VA y el Bario del grupo IIA de la tabla periódica de los elementos. El Bario presenta las siguientes características:

Elemento	Bario
Número atómico	56
Configuración electrónica	
Masa atómica (<i>g/mol</i>)	137.3
Estructura base	cúbica centrada en el cuerpo

El Bario es un metal que reacciona con el agua más fácilmente, se oxida con rapidez al aire y forma una película protectora que evita que siga la reacción, pero en aire húmedo puede inflamarse. Bastante activo químicamente para reaccionar con la mayor parte de los no metales, es dúctil y maleable; los trozos recién cortados tienen una apariencia gris-blanca lustrosa .

4.2.1 Propiedades estructurales.

A continuación se presentan los resultados obtenidos para las propiedades estructurales del Fosfuro de Bario en las estructuras mencionadas en el capítulo 3 en las diferentes aproximaciones para el potencial de intercambio y correlación (*LDA*, *PBE*, *WC*).

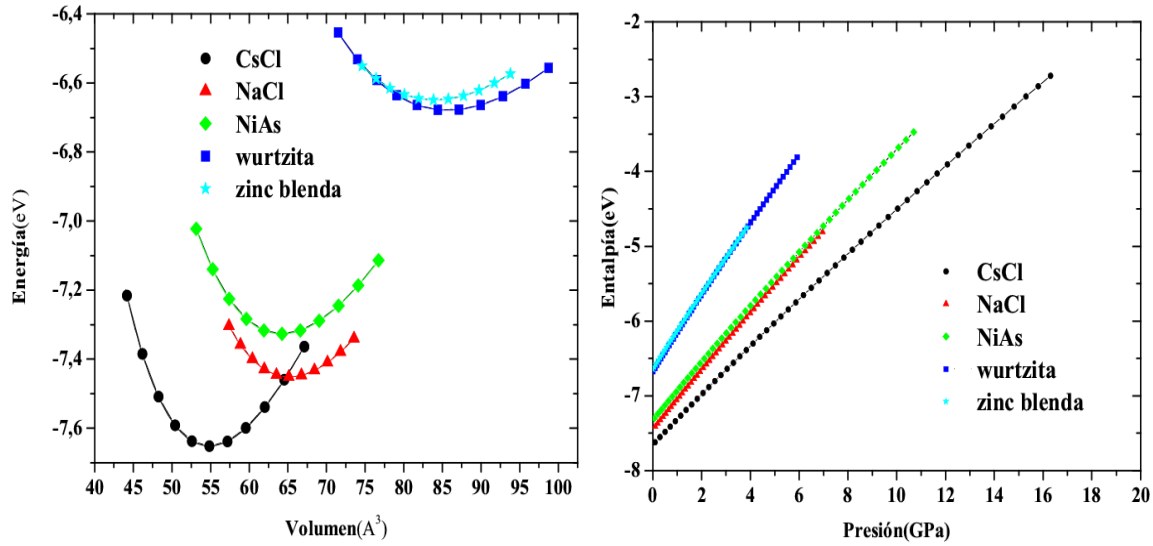


Figura 4.9: a) Energía vs Volumen para el compuesto Fosforo de Bario (BaP) en la aproximación LDA, b) Entalpía vs Presión para el compuesto Fosforo de Bario (BaP) en la aproximación LDA.

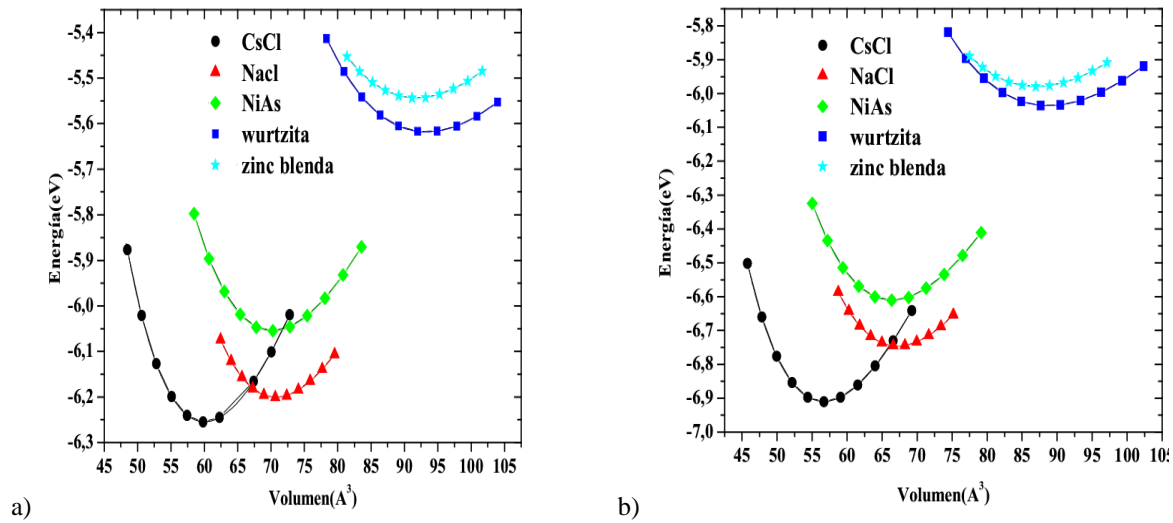


Figura 4.10: a) Energía vs Volumen para el compuesto Fosforo de Bario (BaP) en la aproximación PBE, b) Energía vs Volumen para el compuesto Fosforo de Bario (BaP) en la aproximación WC.

Las figuras 4.9 y 4.10 permiten realizar una comparación de las curva de Energía vs Volumen de las diferentes estructuras sobre las cuales se realizó el análisis para el compuesto binario Fosforo de Bario (BaP) con los potenciales descritos en la sección 2, en las estructuras mencionadas en la sección 3. En éstas se aprecia que la fase cristalina del estado base del compuesto es la correspondiente al Cloruro de Cesio (CsCl), debido a que presenta una menor energía de

equilibrio en comparación a las demás fases analizadas; para futuras investigaciones esta estructura puede ser observada experimentalmente.

En la figura 4.9 (b), de la entalpía contra la presión se puede observar que no es posible que ocurra una transición de fase del CsCl a otras estructuras.

Los parámetros estructurales de las fases cristalinas, CsCl, NaCl, wurtzita, NiAs y zinc blenda se muestran en las tablas 4.3 y 4.4. Es importante resaltar que para la estructura cloruro de cesio se obtuvo un módulo de volumen de 46.46 GPa, indicando que el compuesto BaP es un metal relativamente blando, si lo comparamos con el módulo de volumen del diamante que es 436 GPa.

En las estructuras hexagonales arseniuro de níquel y wurtzita se optimizaron los parámetros c/a y u , los resultados se muestran en la figura 4.11:

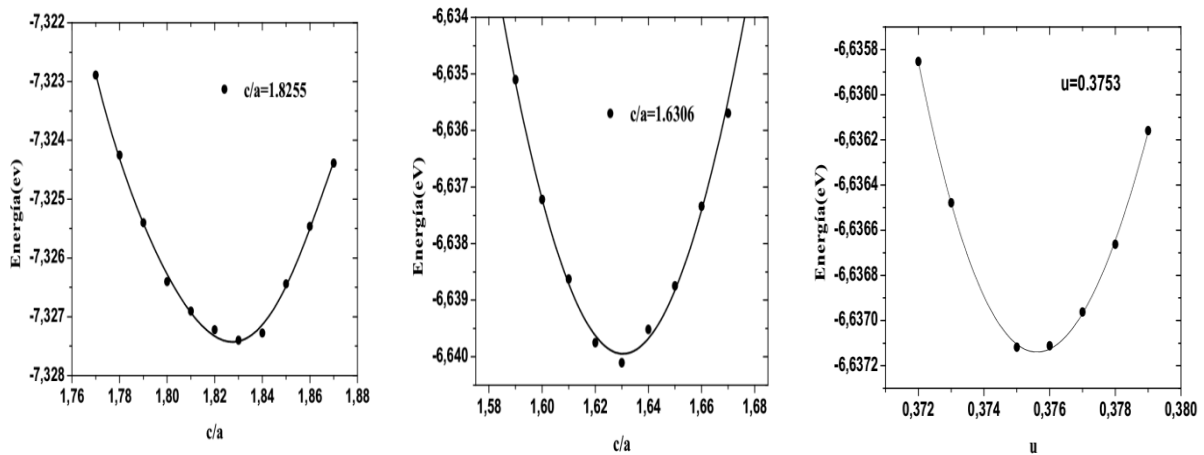


Figura 4.11: a) Energía vs c/a para la estructura Arseniuro de Níquel en la aproximación LDA, b) Energía vs c/a para la estructura wurtzita en la aproximación LDA, c) Energía vs u para la estructura wurtzita en la aproximación LDA.

Parámetro	V _{xc}	Zinc blenda	Wurtzita	NaCl	NiAs	CsCl
B₀ (GPa)	GGA (WC)	22.92	22.51	37.69	34.39	42.98
	GGA (PBE)	20.66	20.47	33.48	30.72	37.81
	LDA	25.07	23.96	40.49	37.17	46.46
B'₀	GGA (WC)	4.03	3.75	4.01	3.85	4.03
	GGA(PBE)	3.39	3.89	4.30	3.88	3.93
	LDA	3.78	3.04	3.91	3.93	3.96
E₀ (eV)	GGA (WC)	-5.979	-6.036	-6.745	-6.610	-6.909
	GGA (PBE)	-5.544	-5.618	-6.200	-6.055	-6.254
	LDA	-6.649	-6.679	-7.451	-7.327	-7.651

Tabla 4.3: Resultados obtenidos del modulo de volumen B₀, la derivada del modulo de volumen B'₀, y la energía del estado base para el Fosfuro de Bario en las estructuras mencionadas en el capítulo 3.

Parámetro	V _{xc}	Zinc blenda	Wurtzita	NaCl	NiAs	CsCl
a (Å)	GGA(WC)	7.034	5.008	6.455	4.372	3.841
	GGA (PBE)	7.160	5.097	6.564	4.444	3.916
	LDA	6.952	4.951	6.389	4.331	3.799
c/a	GGA (WC)	–	1.632	–	1.835	–
	GGA (PBE)	–	1.627	–	1.848	–
	LDA	–	1.631	–	1.825	–
u	GGA (WC)	–	0.375	–	0.25	–
	GGA(PBE)	–	0.376	–	0.25	–
	LDA	–	0.375	–	0.25	–
V(Å³)	GGA (WC)	87.012	88.764	67.229	66.402	56.673
	GGA (PBE)	91.776	93.282	70.699	70.230	60.034
	LDA	83.989	85.717	65.221	64.228	54.839

Tabla 4.4: Resultados obtenidos del modulo del parámetro de red, parámetro c/a, parámetro interno u para el Fosfuro de Bario en las estructuras mencionadas en el capítulo 3.

4.2.2 Propiedades electrónicas.

Se presenta a continuación un análisis de los resultados obtenidos para las propiedades electrónicas y eléctricas del Fosfuro de Bario, en las estructuras mencionadas en el capítulo 3, en las diferentes aproximaciones para el potencial de intercambio y correlación (*LDA*, *PBE*, *WC*).

Estructura de bandas y densidad de estados del BaP en la aproximación LDA.

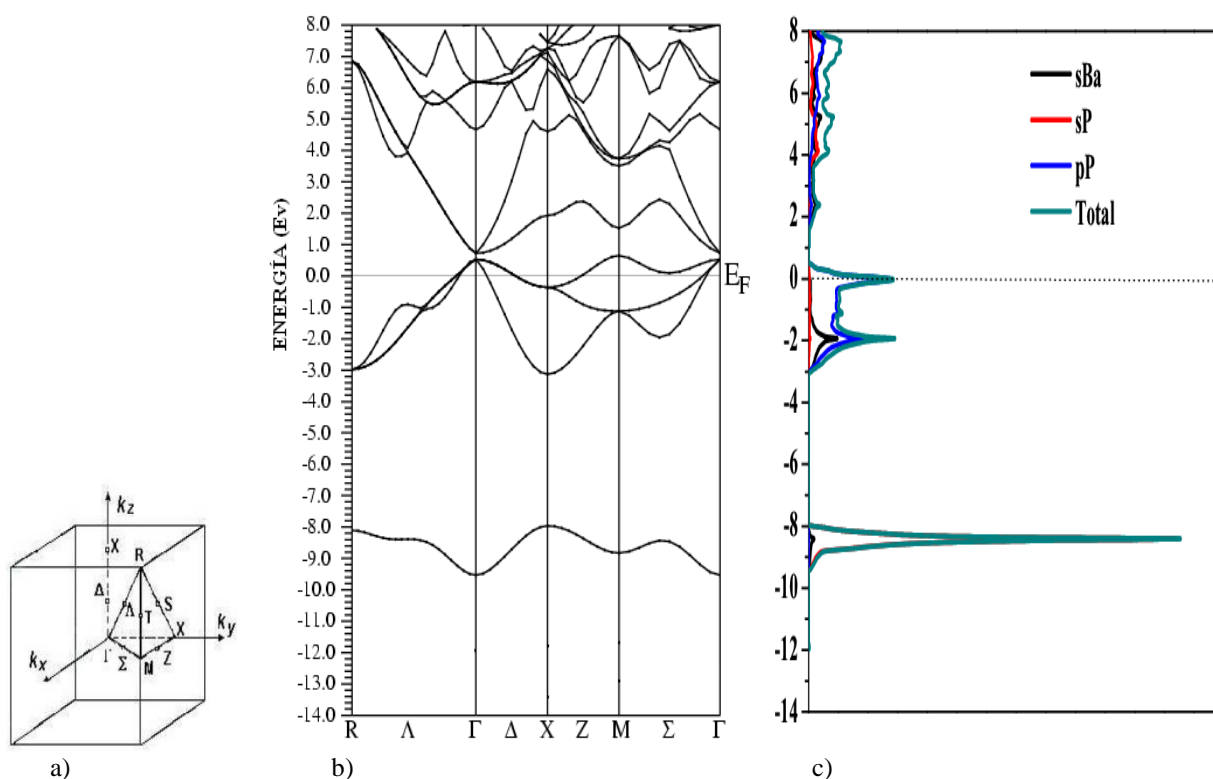


Figura 4.12: a) Primera zona de Brillouin y caminos de alta simetría para la fase Cloruro de Cesio. b) Estructura de bandas en el volumen de equilibrio de la fase Cloruro de Cesio con la aproximación LDA para el compuesto Fosfuro de Bario, c) Densidad de Estados total y parcial de la fase Cloruro de Cesio con la aproximación LDA para el compuesto Fosfuro de Bario.

En la figura 4.12 (b), se muestra la relación de dispersión del BaP en el volumen de equilibrio en la fase CsCl a $P=0$. En el eje vertical se ubica la energía en eV y en el eje horizontal los puntos de alta simetría de la primera zona de Brillouin (ver figura 4.12 a), el cero se ha colocado en el nivel de Fermi. Se observa que los orbitales *p*-P y *s*-P sobrepasan la banda de valencia a la banda de conducción por encima del nivel de Fermi. Luego en la banda de conducción se aprecian dos

gap de energía; el primero alrededor del punto de alta simetría Γ de -0.2 eV y el otro alrededor del punto M de -0.8 eV, además en el punto Γ en -0.5 eV aparece triplete de estado generado por los orbitales p_x , p_y y p_z del fósforo. Por otra parte, en lo profundo de la banda de valencia -8 eV se observa un singlete debido principalmente al orbital s -P.

En la figura 4.12(c), muestra la densidad de estados del BaP, la curva corresponde a la densidad de estados total y parcial por orbitales de los átomos Ba y P. Se muestran los orbitales correspondientes a cada átomo que ofrecen mayor contribución a la densidad de estados total. El cero de la energía se ha colocado en el nivel de Fermi. Por debajo del nivel de Fermi se encuentra las bandas de valencia y por encima de este nivel se encuentra la banda de conducción. En la banda de valencia observamos dos ventanas de energía; la primera en la parte profunda comprendida entre -9.5 eV y -8 eV siendo el orbital s -P el de mayor contribución de electrones y en menor proporción el orbital s -Ba, la segunda ventana comprendida entre -3 eV y -0.5 eV siendo el orbital p -P el que presenta una mayor contribución seguido del orbital s -Ba y con un aporte casi nulo participa el orbital s -P. En la banda de conducción se aprecia una ventana de energía comprendida entre 2 eV y 8 eV siendo el orbital p -P quien realiza el mayor aporte y seguido por el orbital s del mismo elemento y una contribución casi nula del orbital s -Ba.

Del análisis electrónico realizado al BaP podemos decir que el orbital p -P es que ejerce la mayor contribución de electrones en el nivel de Fermi, por tal motivo es quien le imprime el carácter metálico al material.

Estructura de bandas y densidad de estados del BaP en la aproximación PBE.

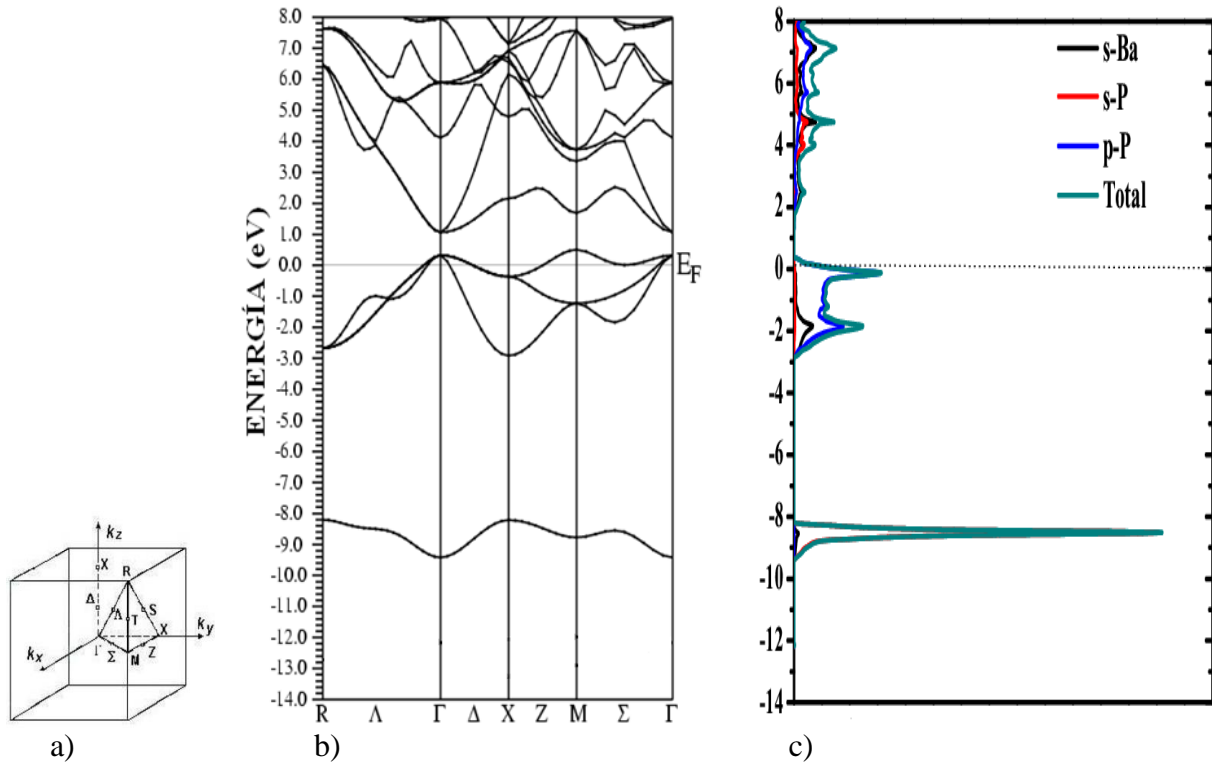


Figura 4.13: a) Primera zona de Brillouin y caminos de alta simetría para la fase Cloruro de Cesio. b) Estructura de bandas en el volumen de equilibrio de la fase Cloruro de Cesio con la aproximación PBE para el compuesto Fosforo de Bario, c) Densidad de Estados total y parcial de la fase Cloruro de Cesio con la aproximación PBE para el compuesto Fosforo de Bario.

Estructura de bandas y densidad de estados del BaP en la aproximación Wu-Cohen.

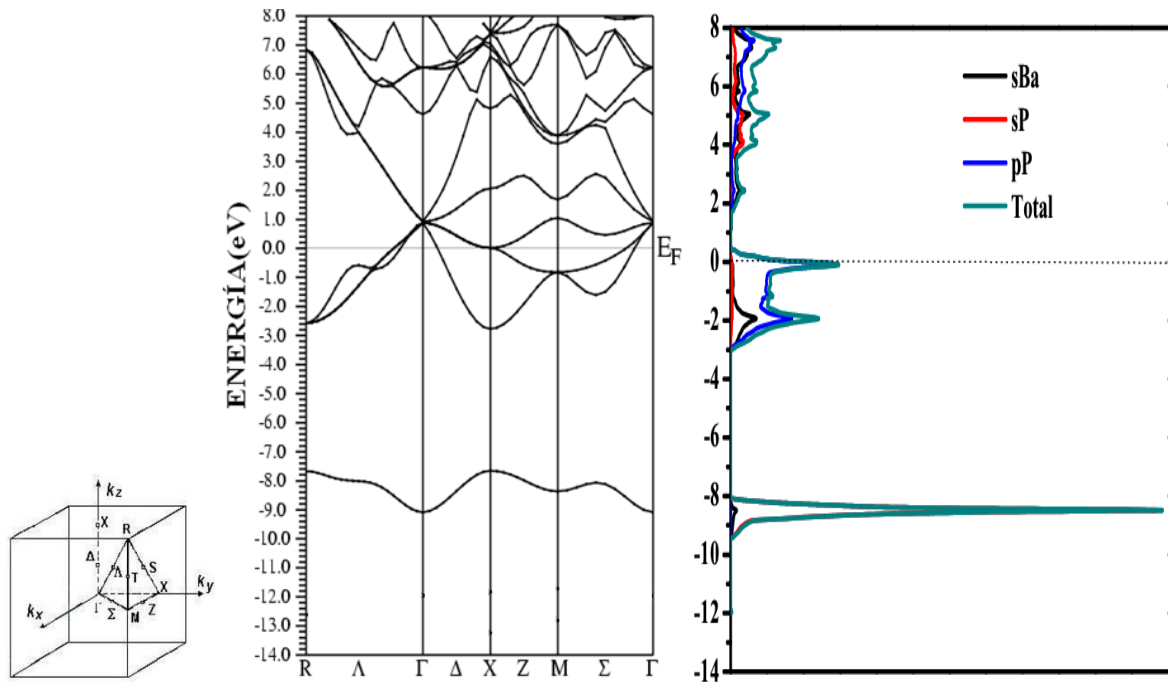


Figura 4.14: a) Primera zona de Brillouin y caminos de alta simetría para la fase Cloruro de Cesio. b) Estructura de bandas en el volumen de equilibrio de la fase Cloruro de Cesio con la aproximación Wu-Cohen para el compuesto Fosfuro de Bario, c) Densidad de Estados total y parcial de la fase Cloruro de Cesio con la aproximación Wu-Cohen para el compuesto Fosfuro de Bario.

Al realizar una comparación de las estructuras de bandas y de las densidades de estados en las figuras 4.13 y 4.14 observamos que los orbitales y las ventanas de energías siguen el mismo patrón del análisis realizado para la aproximación LDA, sólo se presenta una variación en los gap de energía alrededor del punto M los cuales aumentan a medida que aumenta la constante de red, alrededor del punto Γ no presentan variación significativa.

4.3 Fosfuro de Radio (RaP).

El fosfuro de Radio (RaP), es un compuesto II-V formado del enlace del fosforo perteneciente al grupo VA y el Radio del grupo IIA de la tabla periódica de los elementos. El Radio presenta las siguientes características:

Elemento	Radio
Número atómico	88
Configuración electrónica	
Masa atómica (<i>g/mol</i>)	226
Estructura base	cúbica centrada en el cuerpo

Tiene propiedades muy semejantes a las del bario. El empleo del radio en pinturas luminosas para relojes de pared o pulsera y esferas de medida, así como en señales visibles en la oscuridad se basa en su radiación alfa que golpea un tubo de centelleo, como el de sulfuro de zinc. Se conocen 13 isótopos del radio; todos son radiactivos; cuatro se encuentran en la naturaleza y el resto se produce sintéticamente. Sólo el ^{226}Ra es tecnológicamente importante. Se encuentra ampliamente distribuido en la naturaleza, por lo regular en cantidades mínimas. Cuando son de preparación reciente, casi todos los compuestos de radio son blancos, pero se decoloran permanentemente a causa de su intensa radiación.

4.3.1 Propiedades estructurales.

Se presenta a continuación los resultados obtenidos para las propiedades estructurales del Fosfuro de Radio, en las estructuras Cloruro de Cesio (CsCl), Cloruro de sodio (NaCl), wurtzita, Arseniuro de Níquel (NiAs) y zinc blenda, en las diferentes aproximaciones para el potencial de intercambio y correlación (*LDA*, *PBE*, *WC*).

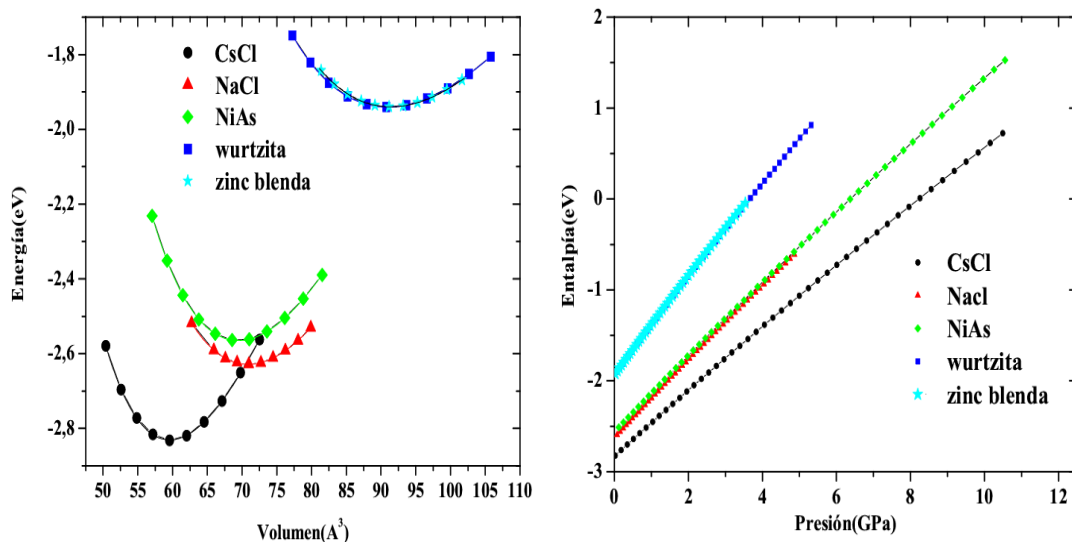


Figura 4.15: a) Energía vs Volumen para el compuesto Fosfuro de Radio (RaP) en la aproximación LDA, b) Entalpía vs Presión para el compuesto Fosfuro de Radio (RaP) en la aproximación LDA.

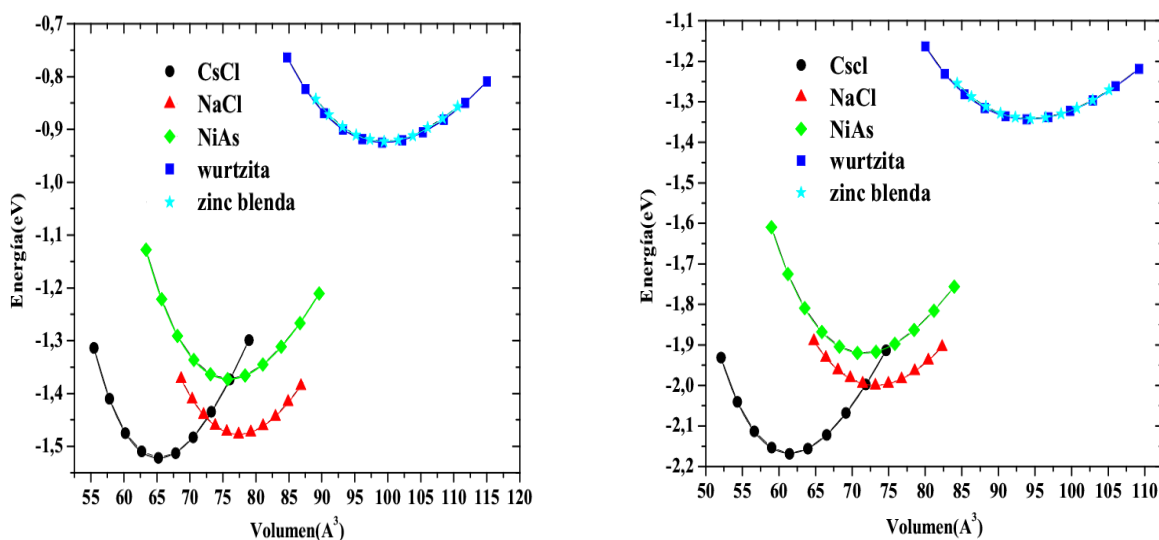


Figura 4.16: a) Energía vs Volumen para el compuesto Fosfuro de Radio (RaP) en la aproximación PBE, b) Energía vs Volumen para el compuesto Fosfuro de Radio (RaP) en la aproximación WC.

Las figuras 4.15 y 4.16 permiten hacer una comparación de las curva de Energía vs Volumen de las diferentes estructuras sobre las cuales se realizó el análisis para el compuesto binario Fosfuro de Radio (RaP) con los potenciales de: Aproximación de Densidad Local (*LDA*), Perdew-Burke-Ernzerhof (*PBE*), Wu-Cohen (*WC*). En las estructuras mencionadas en la sección 3. En éstas se aprecia que la fase cristalina del estado base del compuesto es la correspondiente al Cloruro de

Cesio (CsCl), debido a que presenta una menor energía de equilibrio en comparación a las demás fases analizadas; razón por la cual esta estructura puede ser observada en futuras investigaciones experimentalmente.

La figura 4.15 (b) nos muestra que en la estructura CsCl es poco probable que se presente una transición de fase a cualquiera de las otras estructuras consideradas, lo cual le da a este compuesto una gran estabilidad estructural, debido a que no presentará una transición de fase a presión.

Los parámetros estructurales de las fases cristalinas mencionadas en la sección 3 se muestran en las tablas 4.5 y 4.6 de las cuales se puede resaltar que el modulo de volumen obtenido para la estructura cristalina del estado base fue de 42.43 GPa es un valor relativamente pequeño en comparación con el módulo de volumen del Diamante que es 436 GPa, se concluye que el RaP es un material de poca dureza.

Para el estudio de las estructuras hexagonales se optimizaron los parámetros c/a y u , los resultados se muestran en la figura 4.17:

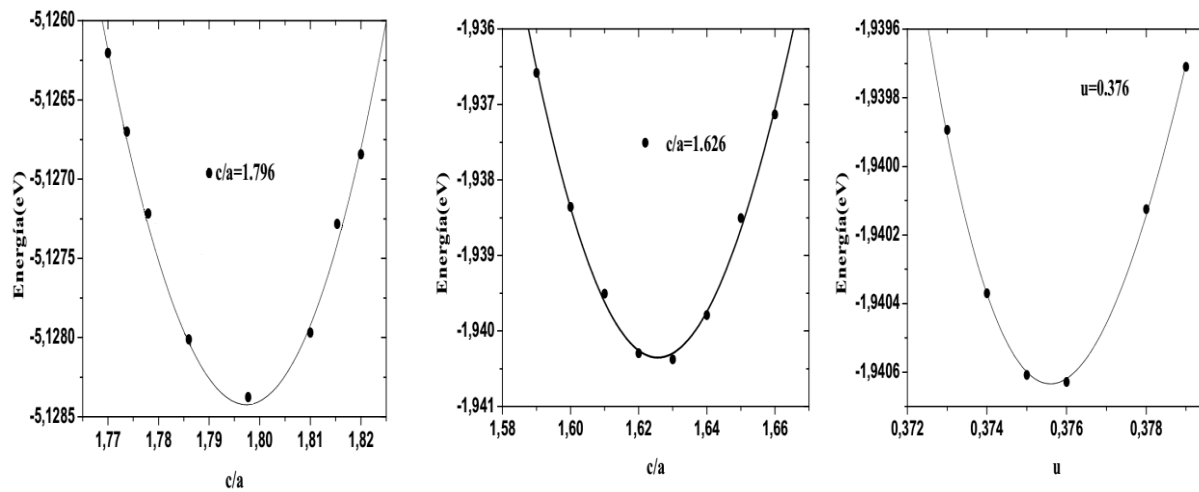


Figura 4.17 a) Energía vs c/a para la estructura Arseniuro de Níquel en la aproximación LDA, b) Energía vs c/a para la estructura Wurtzita en la aproximación LDA, c) Energía vs u para la estructura wurtzita en la aproximación LDA.

Parámetro	V _{XC}	Zinc blenda	Wurtzita	NaCl	NiAs	CsCl
B₀ (GPa)	GGA (WC)	21.97	20.83	31.07	32.05	39.58
	GGA (PBE)	20.04	18.74	29.46	27.61	34.21
	LDA	23.52	22.66	32.04	34.70	42.43
B'₀	GGA (WC)	3.803	3.90	2.77	4.16	4.10
	GGA(PBE)	3.80	3.69	2.56	4.12	4.15
	LDA	3.78	3.91	2.99	3.93	4.08
E₀ (eV)	GGA (WC)	-1.340	-1.343	-1.999	-1.921	-2.167
	GGA (PBE)	-0.922	-0.925	-1.477	-1.373	-1.522
	LDA	-1.934	-1.940	-2.6283	-2.565	-2.830

Tabla 4.5: Resultados obtenidos del modulo de volumen B₀, la derivada del modulo de volumen B'₀ y la energía del estado base para el Fosfuro de Radio en las estructuras mencionadas en el capítulo 3.

Parámetro	V _{XC}	Zinc blenda	Wurtzita	NaCl	NiAs	CsCl
a (Å)	GGA(WC)	7.227	5.112	6.640	4.520	3.946
	GGA (PBE)	7.354	5.205	6.765	4.591	4.026
	LDA	7.150	5.054	6.569	4.469	3.906
c/a	GGA (WC)	–	1.6263	–	1.809	–
	GGA (PBE)	–	1.626	–	1.810	–
	LDA	–	1.626	–	1.796	–
u	GGA (WC)	–	0.376	–	0.25	–
	GGA(PBE)	–	0.375	–	0.25	–
	LDA	–	0.376	–	0.25	–
V(Å³)	GGA (WC)	94.382	94.097	73.190	71.550	61.450
	GGA (PBE)	99.425	99.335	77.402	75.876	65.249
	LDA	91.385	90.916	70.882	69.436	59.585

Tabla 4.6: Resultados obtenidos del modulo del parámetro de red, parámetro c/a, parámetro interno u para el Fosfuro de Radio en las estructuras mencionadas en el capítulo 3.

4.3.2 Propiedades electrónicas.

Se presentan continuación los resultados obtenidos para las propiedades electrónicas y eléctricas del Fosfuro de Radio, en las estructuras mencionadas en el capítulo 3 de este trabajo en las diferentes aproximaciones para el potencial de intercambio y correlación (*LDA*, *PBE*, *WC*).

Estructura de bandas y densidad de estados del RaP en la aproximación LDA.

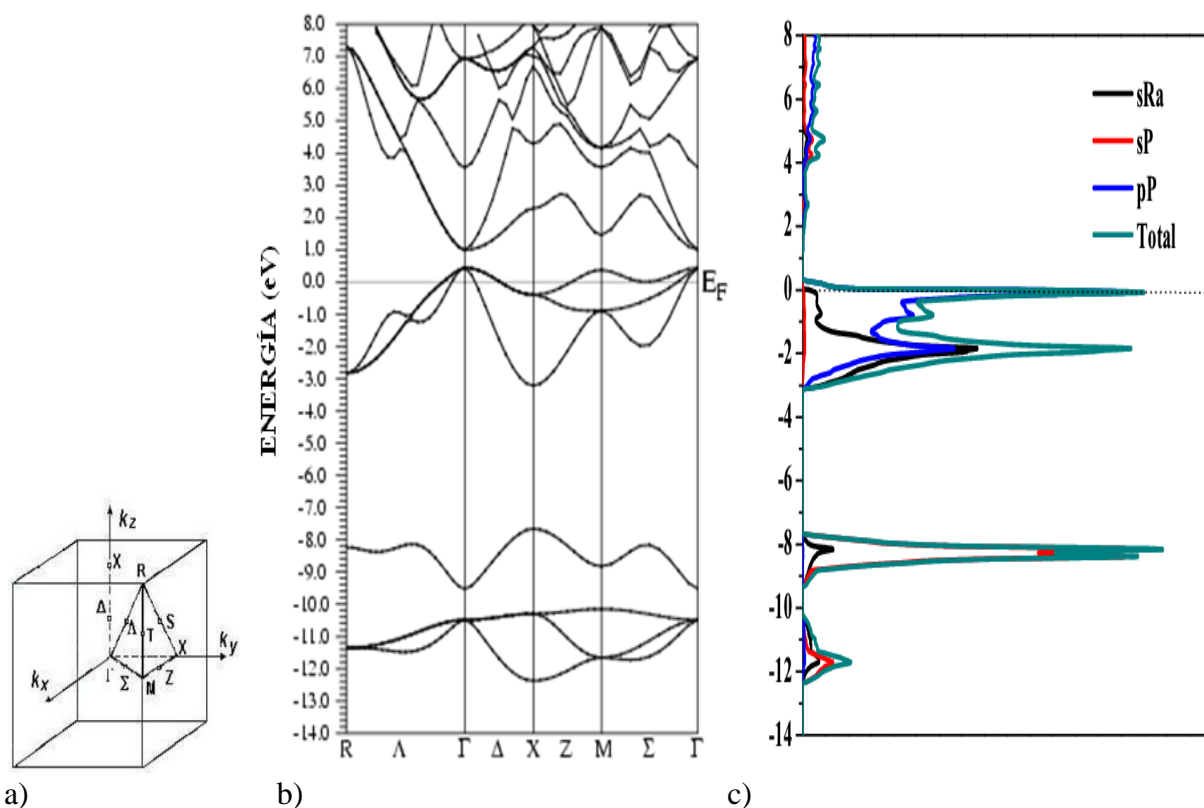


Figura 4.18: a) Primera zona de Brillouin y caminos de alta simetría para la fase Cloruro de Cesio. b) Estructura de bandas en el volumen de equilibrio de la fase Cloruro de Cesio con la aproximación LDA para el compuesto Fosfuro de Radio, c) Densidad de Estados total de la fase Cloruro de Cesio con la aproximación LDA para el compuesto Fosfuro de Radio.

En la figura 4.18 (b), se muestra la estructura de bandas del RaP en el volumen de equilibrio a $P=0$. Se ubica en el eje vertical la energía en eV y en el eje horizontal los puntos de alta simetría de la primera zona de Brillouin (ver figura 4.18 a), el cero de la energía se ha colocado en el nivel de Fermi. En primer lugar se observa que los orbitales p -P y s -Ra sobrepasan la banda de valencia a la banda de conducción por encima del nivel de Fermi. Luego se puede apreciar dos

gap de energías; el primero alrededor del punto de alta simetría Γ de 0.4 eV y el otro alrededor del punto M 0.4 eV , además en el punto Γ aparece un triplete de estado siendo los orbitales p_x , p_y y p_z del fósforo los responsables de generarlos, luego en la región profunda de la banda de valencia se aprecia un singlete de estado -7.8 eV generado por el orbital $s\text{-P}$.

En la figura 4.18(c), se muestra la densidad de estados del RaP en el volumen de equilibrio de la estructura Cloruro de Cesio (CsCl) a presión cero, la curva corresponde la densidad de estados total y parcial por orbitales de los átomos Ra y P. En banda de valencia se observan tres ventanas de energía; la primera en la región profunda entre -12.4 eV y -10.2 eV con una contribución mayoritaria del orbital $s\text{-P}$ y una menor proporción en el aporte del orbital $s\text{-Ra}$, la segunda ventana de energía comprendida entre -7.8 eV y -9.2 eV siendo el orbital $s\text{-P}$ el que presenta una mayor contribución seguido del orbital $s\text{-Ra}$ y la tercera ventana de energía situada entre la banda de valencia y la banda de conducción entre -3 eV y 0.2 eV siendo el orbital $p\text{-P}$ el mayor contribuyente para generarla.

Se puede concluir por el análisis electrónico realizado que el material RaP en la fase Cloruro de Cesio presenta un comportamiento metálico debido principalmente al orbital $p\text{-P}$ ya que ejerce su máxima contribución de electrones en el nivel de Fermi.

Estructura de bandas y densidad de estados del RaP en la aproximación PBE.

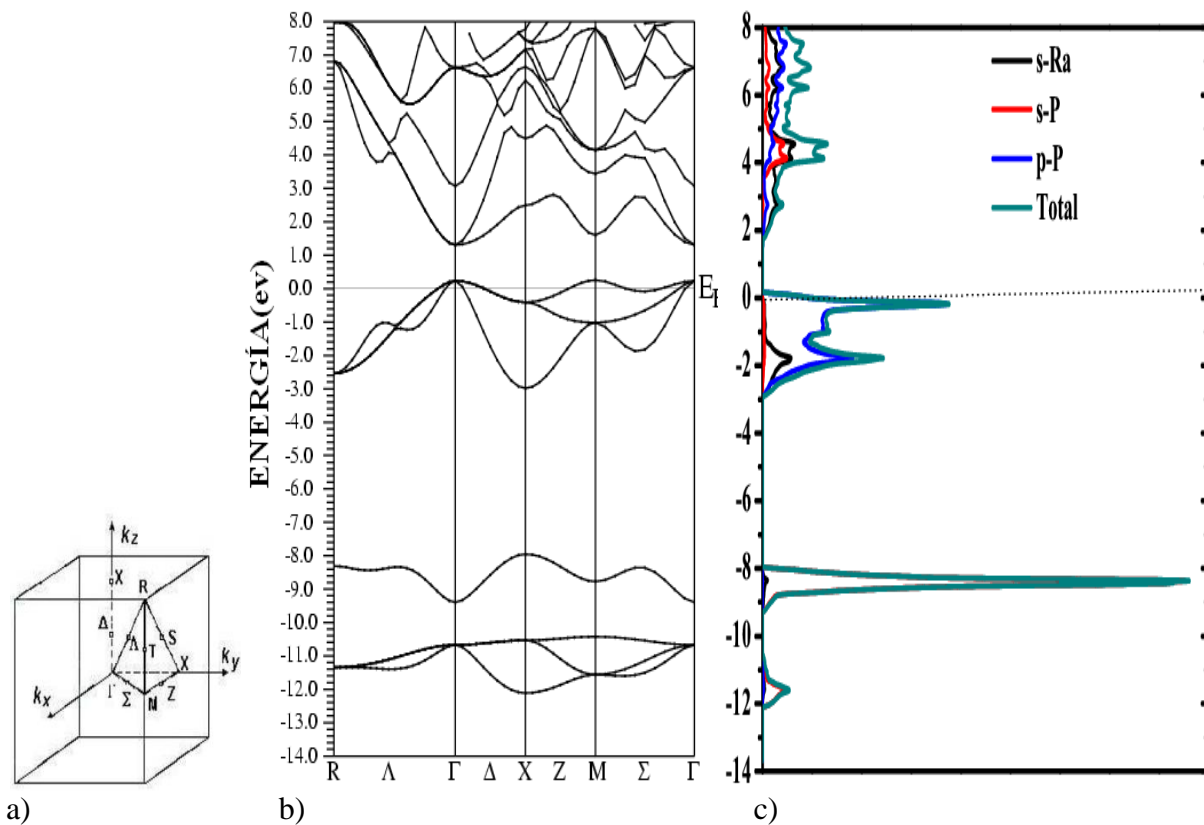


Figura 4.19: a) Primera zona de Brillouin y caminos de alta simetría para la fase Cloruro de Cesio. b) Estructura de bandas en el volumen de equilibrio de la fase Cloruro de Cesio con la aproximación PBE para el compuesto Fosfuro de Radio, c) Densidad de Estados total de la fase Cloruro de Cesio con la aproximación PBE para el compuesto Fosfuro de Radio.

Estructura de bandas y densidad de estados del RaP en la aproximación Wu-Cohen.

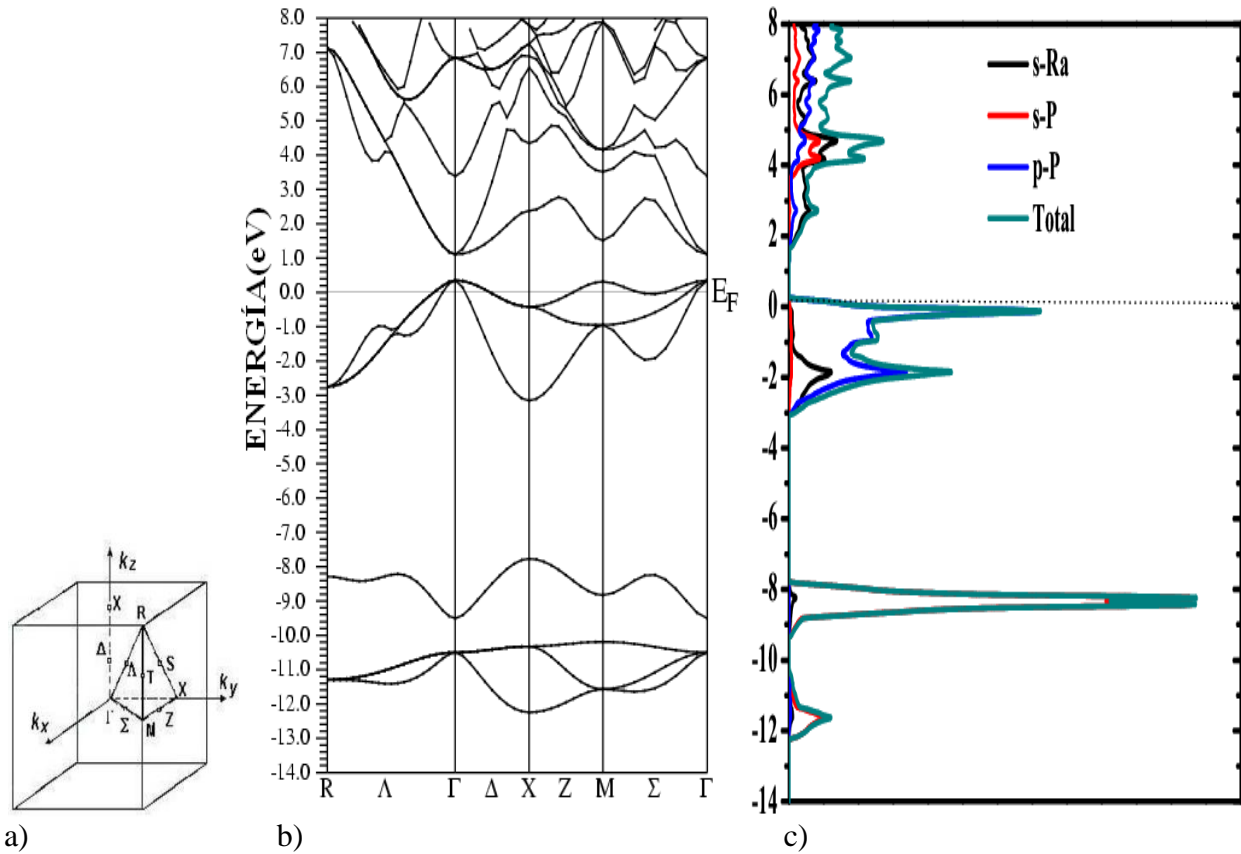


Figura 4.20: a) Primera zona de Brillouin y caminos de alta simetría para la fase Cloruro de Cesio. b) Estructura de bandas en el volumen de equilibrio de la fase Cloruro de Cesio con la aproximación Wu-Cohen para el compuesto Fosfuro de Radio, c) Densidad de Estados total de la fase Cloruro de Cesio con la aproximación Wu-Cohen para el compuesto Fosfuro de Radio.

Al realizar una comparación de las estructuras de bandas y de las densidades de estados en las figuras 4.19 y 4.20 observamos que los orbitales y las ventanas de energías siguen el mismo patrón del análisis realizado para la aproximación LDA, sólo se presenta una variación en los gap de energía alrededor del punto M los cuales aumentan a medida que aumenta la constante de red, alrededor del punto Γ no presentan variación significativa.

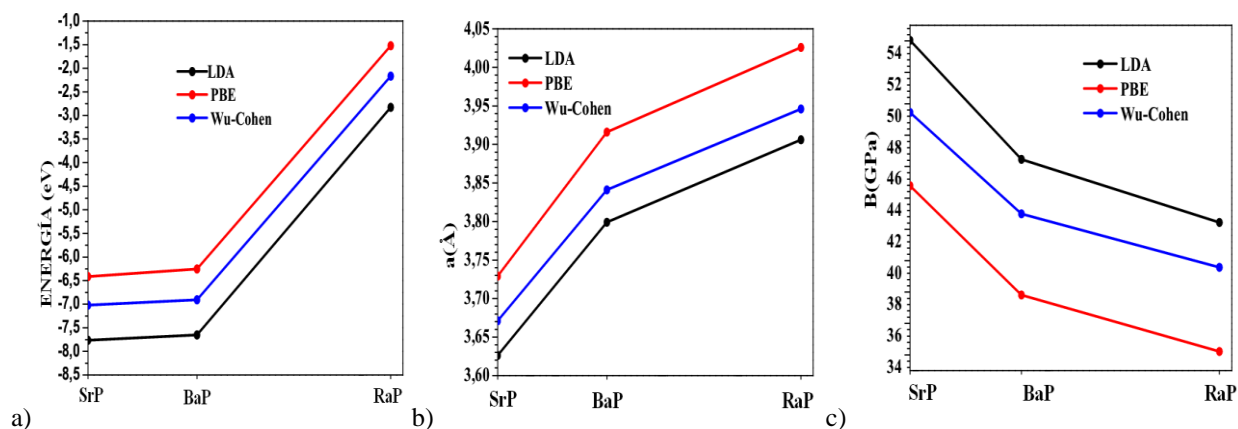
5. CONCLUSIONES.

En esta tesis se ha realizado un estudio teórico de la estabilidad estructural y comportamiento electrónico de los compuestos Fosfuro de Estroncio (SrP), Fosfuro de Bario (BaP) y Fosfuro de Radio (RaP), en diferentes fases de cristalización y con diferentes potenciales para la energía de intercambio y correlación, mediante la Teoría del Funcional Densidad (*DFT*), apoyándonos en el código computacional *wien2k*. Para los parámetros calculados, no se presenta comparación con datos experimentales y/o teóricos debido a que hasta la fecha no hay evidencia de trabajos realizados de los compuestos estudiados. A continuación, se resumen y analizan los resultados obtenidos.

Compuesto	Aproximación	B (GPa)	B'	E (eV)	a (Å)	V (Å ³)
SrP	Wu-Cohen	49,45	4,03	-7,022	3,671	49,457
	PBE	44,77	3,99	-6,415	3,729	51,874
	LDA	54,04	4,04	-7,763	3,626	47,682
BaP	Wu-Cohen	42,98	4,03	-6,909	3,841	56,673
	PBE	37,81	3,93	-6,254	3,916	60,034
	LDA	46,46	3,96	-7,651	3,799	54,839
RaP	Wu-Cohen	39,58	4,1	-2,167	3,946	61,45
	PBE	34,21	4,15	-1,522	4,026	65,249
	LDA	42,43	4,08	-2,830	3,906	59,585

Tabla 5.1: Resumen de resultados de los compuestos SrP, BaP y RaP en la estructura cloruro de cesio (CsCl).

Con respecto a las propiedades estructurales de los compuestos en estudio, se encontró que la estructura Cloruro de Cesio (CsCl) es la estructura de cristalización más estable basada en las aproximaciones Wu-Cohen, PBE y LDA en los tres compuestos tal como se muestra en la tabla 5.1, y no presenta posible transición de fase en esta estructura.



Grafica 5.1: Relación; a) energía, b) constante de red y c) módulo de volumen en las aproximaciones LDA, PBE y Wu- Cohen para los compuestos SrP, BaP y RaP en la fase CsCl .

En lo referente a los valores de energía de equilibrio obtenidos con la aproximación Wu-Cohen son valores intermedios entre los valores obtenidos con la aproximación PBE y LDA tal como lo muestra la figura 5.1(a), se observa una subestimación de los valores obtenidos con la aproximación LDA y una sobrestimación con los valores obtenidos con la aproximación PBE. Realizando una comparación similar los valores obtenidos de la energía con la aproximación LDA, ésta subestima los valores de la energía obtenidos con las aproximaciones Wu-Cohen y PBE tal como se muestran en la tabla 5.1 y en la grafica 5.1 (a). En el caso de la aproximación PBE sobrestima los valores de la energía en comparación con los resultados obtenidos con las aproximaciones Wu-Cohen y LDA. Los resultados obtenidos en las diferentes aproximaciones utilizadas en esta tesis están acordes con otras investigaciones realizadas con diferentes compuestos, en las cuales concluyen que la aproximación PBE sobrestima y la aproximación LDA subestima el valor de la energía.

Con respecto a la constante de red, figura 5.1 (b), se observa que aumenta con el incremento del número atómico Z , esto se debe a que tiene un mayor radio atómico (mayor número de electrones). Al comparar los resultados obtenidos de la constante de red para cada compuesto en las tres aproximaciones, se encuentra que la aproximación LDA subestima los valores de la constante de red, con relación a los valores de la constante de red obtenidos con las aproximaciones Wu-Cohen y PBE. Por otra parte la aproximación PBE sobrestima los valores de la constante de red, con relación a los valores obtenidos con las aproximaciones Wu-Cohen y LDA.

Cuando se comparan los valores encontrados para el módulo de volumen de los compuestos SrP, el BaP y el RaP, se observa que éstos disminuyen a medida que aumenta el número de electrones en las bandas de valencia, este aumento de electrones se ve reflejado en aumento del parámetro de red como se muestra en la tabla 5.1 y en la figura 5.2 (b y c). Con relación a las aproximaciones Wu-Cohen, PBE y LDA, se observa que en este caso LDA sobrestima los valores obtenidos para el modulo de volumen y PBE los subestima.

Al comparar los valores de los módulos de volúmenes obtenidos en esta tesis con el modulo de volumen del diamante 436 GPa se concluye que los compuestos SrP, BaP y RaP son metales blandos los cuales pueden ser utilizados para contactos eléctricos y coloides.

Aproximación	LDA		PBE		Wu-Cohen	
	Γ (eV)	M(eV)	Γ (eV)	M(eV)	Γ (eV)	M(eV)
SrP	0.4	0	1	0.4	0.6	0.2
BaP	0.2	0.8	0.7	1.2	0	0.6
RaP	0.4	1	1	1.4	0.6	1.2

Tabla 5.2: Separación energética (en eV) en los puntos de alta simetría para el SrP, BaP y el RaP en la fase CsCl.

Se observa que el gap alrededor del punto de alta simetría M aumenta con el incremento del número atómico y en el punto Γ es aproximadamente el mismo valor.

En lo referente al comportamiento electrónico de los compuestos estudiados, se observa en ellos un carácter metálico originado principalmente por los orbitales p -P cuando pasan de la banda de valencia a la banda de conducción por encima del nivel de Fermi.

Se espera que los resultados anteriores encontrados para los fosfuros con alcalinotérreos no solo proporcionen información acerca de las propiedades estructurales y electrónicas de estos materiales, sino que sean utilizados para futuras investigaciones, sirviendo de punto de comparación teórico en posteriores estudios experimentales, ya que hasta la fecha no existe información relevante al respecto.

6. BIBLIOGRAFÍA.

- [1] R. Ahmed, F. Aleem, S. Hashemifar, H. Akbarzadeh. *Phys. Rev.*403 (2008):1876.
- [2] O. Arbouche, B. Belgoumène, B. Soudi, Y. Azzaz, H. Bedaoud, K. Amara. *Computacional materials science* 47(2010):685.
- [3] R. Jun, W. Jian-guo, L. Jun-fen, L. Yong-wang. *Journal of full chemistry and technology* 35 (2007):408.
- [4] B.Winkler, K. Knorr, M. Hytha, V. Milman, V. Soto, M. Avalos. *Journal of physics and chemistry of solids* 64 (2003):405.
- [5] S.Cui, W. Feng, H. Hu, Z. Feng, Y. Wang. *Computacional materials science*.44(2009):1836.
- [6] E.Braun, S. Macdonald. *Revolución en miniatura*. Ed Tecnos S.A . 1984.
- [7] P. Hohenberg and W. Kohn. *Phys. Rev*, 136(1964):864.
- [8] W. Kohn and L. J. Sham. *Phys. Rev*, 140(1965):1133.
- [9] N.Takeuchi: El funcional de Densidad Local: una aplicación a problemas de física de la materia condensada. *Revista Momento* 20, 31 (2000). Universidad Nacional de Colombia.
- [10] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.*77. (1996):3865.
- [11] Z. Wu, R.E.Cohen. *Phys. Rev. Lett.*73. (2006):235116.
- [12] P. Blaha, K. Schwarz, and J. Luitz, Wien, A full Potential linearized Augmented Plane Wave Package for Calculating Crystal Properties (Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien,Austria), 1999. ISBN 3-9501031-0-4.
- [13] J.Kim, F. Mauri y G. Galli, *Phys. Rev. Lett.*52.(1995):1640.
- [14] A. Mújica y R.J. Needs, *Phys. Rev. Lett.*55 (1997):9659.
- [15] O. Madelung. *Introduction to solid-state theory*. Springer. 1996.

- [16] M. Born y J.R. Oppenheimer. *Phys. Rev. Lett.* 84, (1927):457.
- [17] J. Kohanoff . *Electronic Structure Calculations for Solids and Molecules: Theory and Computational Methods* . Cambridge University Press, 2006.
- [18] N. Ashcroft, N. D. Mermin. *Solid State Physics*. Saunders College, Philadelphia. 1976
- [19] J. C. Slater. *Phys. Rev. Lett.* 51. (1937):846.
- [20] D. J. Singh. *Planewaves, pseudopotentials and the LAPW method*, Springer. 2006.
- [21] O. K. Andersen. *Phys. Rev.* 12 (1975):3060.
- [22] F.D. Murnaghan. *Proc. Natl. Acad. Sci, USA*, 30 (1994):244.
- [23] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, and S. B. Trickey, *Comput. Phys. Commun.* 59, 399(1990) y P. Blaha, K. Schwarz, and J. Luitz. *WIEN2K*, ISBN 3901031-0-4 (1999).
- [24] R. Wyckoff. *Crystal Structures*. 2nd edition, volume 1. Interscience Publishers, 1963
- [25] C. Kittel. *Introducción a la física del estado sólido*. Tercera edición. Ed. Reverté, Barcelona, 1998.
- [26] http://enciclopedia.us.es/index.php/Metal_alcalinoterreo.
- [27] <http://www.uam.es/docencia/elementos/spV21/sinmarcos/elementos/p.html>.
- [28] <http://www.quimicaweb.net/tablapperiodica/paginas/estroncio.htm>.
- [29] W. D. Callister. *Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales*. Volumen II. Ed. Reverté. Barcelona. 1999.
- [30] <http://www.jmcprl.net/glosario/bario.htm>.
- [31] http://enciclopedia.us.es/index.php/Radio_elemento.